

Ein Vergleich gemessener und berechneter
Transmissionsspektren der Atmosphäre
im Spektralbereich bei $3,9 \mu\text{m}$

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Peter Wendling
aus Kehl

Herbst 1972

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0051

Inhaltsverzeichnis	
Vorbemerkung	
1. Messung der Transmissionspektren	1
1.1 Methode	1
1.2 Aufbau des Meßapparates	2
1.3 Platte	4
2. Grundlagen	10
2.1 Definitionen	10
2.2 Vergleich gemessener und berechneter Transmissionspektren der Atmosphäre im Spektralbereich bei $3,9 \mu\text{m}$	11
2.3 Vergleich gemessener und berechneter Spektren	17
3. Verfahren zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten	18
4. Berechnung des Spektrums	23
4.1 Grundlagen	23
4.2 Numerische Integration	24
4.3 Numerische Lösung der Differentialgleichungen	25
5. Ergebnisse	27
5.1 Darstellung der Ergebnisse	27
5.2 Diskussion der Ergebnisse	28
5.3 Diskussion der Ergebnisse bei $\lambda_p = 3,9 \mu\text{m}$	29
5.4 Diskussion der Ergebnisse bei anderen Wellenlängen	32
5.4.1 Diskussion der Ergebnisse bei $\lambda_p = 3,9 \mu\text{m}$	32
5.4.2 Diskussion der Ergebnisse bei anderen Wellenlängen	33
5.5 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Ergebnissen	33
6. Schluß	34
7. Literaturverzeichnis	35
8. Zusammenfassung	36
9. Anhang	37

Peter Wendling



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Bolle
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Möller
- Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1973

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Inhaltsverzeichnis	
Einleitung	1
1. Messung der Transmissionsspektren	3
1.1 Meßprinzip	3
1.2 Aufbau der Meßapparatur	3
1.3 Diskussion der Meßmethode	6
2. Grundlagen zur Interpretation der Messungen	10
2.1 Separation von Extinktionsanteilen	12
2.2 Vergleich gemessener und berechneter Spektren	15
3. Verfahren zur Separation der Extinktionsanteile	18
4. Berechnung des Spektrums	22
4.1 Grundlagen	22
4.2 Verwendete Linienparameter	24
4.3 Atmosphärenmodell und Rechenverfahren	25
5. Ergebnisse	27
5.1 Durchführung der Messungen	27
5.2 Kontinuum-Extinktionskoeffizient der Atmosphäre bei $\lambda_F = 3,82, \mu\text{m}$	29
5.3 Separierte Extinktionsanteile bei $\lambda_F = 3,82, \mu\text{m}$	29
5.4 Vergleich der separierten Extinktionsanteile mit Modellrechnungen und Labormessungen	32
5.4.1 Absorptionsanteil der Gase N_2, CO_2 und H_2O	32
5.4.2 Extinktionsanteil des Aerosols	35
5.5 Vergleich gemessener und berechneter Spektren	37
6. Schluß	41
Anhang: Laborspektren der $3,9, \mu\text{m}$ - Bande des N_2O	43
Literaturverzeichnis	45

EINLEITUNG

Das Spektrum der Erdatmosphäre im infraroten Fensterbereich zwischen $\lambda = 3,8 \mu\text{m}$ und $\lambda = 4,0 \mu\text{m}$ hat noch keine eindeutige quantitative Erklärung gefunden. Bisherige, spektral hochaufgelöste Transmissionsmessungen gegen die Sonne beschränken sich entweder nur auf die Zuordnung der gemessenen Spektrallinienstruktur zu bestimmten atmosphärischen Gasen (SHAW¹, MIGEOTTE², HOUGHTON³) oder im Falle einer quantitativen Interpretation auf den Bereich weniger Spektrallinien unter Vernachlässigung des Kontinuums, das dem Linienspektrum überlagert ist (RANK⁴). Emissionsmessungen von BERTRAM⁵, die infolge der Nachweisgrenze der Detektoren nur mit geringer spektraler Auflösung durchgeführt werden konnten, zeigen, daß die von den Linien und Linienflügeln aller beteiligten Gase verursachte Emission zur Erklärung der gemessenen höheren Werte nicht ausreicht. Diese Tatsache läßt vermuten, daß auch das in der Atmosphäre vorhandene Aerosol zur Emission bzw. Extinktion in den spektralen Fensterbereichen beiträgt. Andererseits weisen jedoch neuere Untersuchungen der Linienprofile atmosphärischer Gase im Labor^{6,7} daraufhin, daß das von BERTRAM zur Berechnung der Linienflügel-Absorption verwendete Lorentz-Linienprofil bei großem Abstand von den Linienzentren nicht mit den Meßergebnissen übereinstimmt. Das Lorentz-Profil liefert in den Flügeln der Linien des Kohlendioxyds im Vergleich zu den Messungen von BURCH⁶ eine zu hohe Absorption. Im Gegensatz dazu ist die Absorption im Kontinuum des Wasserdampfes bei $4 \mu\text{m}$ nach BIGNELL⁷ größer als diejenige, die der mit dem Lorentz-Profil berechneten Summe aller Wasserdampf-Linienflügel entspricht. BIGNELL nimmt aufgrund der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Wasserdampf-Kontinuum-Absorption an, daß zumindest ein Teil der Absorption auf die Absorption der Linienflügel des dimeren Wasserdampfmoleküls $(\text{H}_2\text{O})_2$, zurückzuführen ist.

Quantitative, experimentell gewonnene Aussagen über einen möglichen Aerosolbeitrag und dessen Verhältnis zur Linienflügelemission bzw. -absorption der Gase sind dann möglich,

wenn spektral hochaufgelöste Messungen bei verschiedenen Zuständen der Atmosphäre in bezug auf den Gehalt der Gase und des Aerosols durchgeführt werden. Die Verwendung einer hohen spektralen Auflösung ermöglicht die Trennung von Linien- und Kontinuum-Spektrum. Zur genauen Interpretation der Messungen müssen außerdem die die Strahlung beeinflussenden Größen der Atmosphäre selbst, d.h. das Druck-, Temperatur- und Massenprofil sowie die physikalischen Eigenschaften aller streuenden und absorbierenden Substanzen bekannt sein. Die Messungen von BERTRAM erfüllen diese Bedingungen nur zum Teil und beschränken sich auf einen einzigen Zustand der Atmosphäre. Nachteilig wirkt sich bei diesen Messungen das gegenüber Transmissionsmessungen verminderte Auflösungsvermögen aus, das eine rein experimentelle Separation von Linien- und Kontinuum-Emission nicht erlaubt. Um in diesem Fall ein befriedigendes Signal-zu-Rauschverhältnis zu erhalten, muß außerdem das räumliche Gesichtsfeld der Apparatur erheblich größer sein als bei Transmissionsmessungen, so daß unter Umständen Einflüsse der Mehrfachstreuung berücksichtigt werden müssen.

Im folgenden wird über Messungen hochaufgelöster Transmissionspektren im Spektralbereich zwischen $\lambda = 3,8 \mu\text{m}$ und $\lambda = 4,0 \mu\text{m}$ berichtet, die von der Meßstelle Maisach des Meteorologischen Institutes der Universität München aus mit einem Gitterspektrometer gegen die Sonne durchgeführt wurden. Die Messungen erfolgten an Tagen mit sehr unterschiedlichen Wasserdampf- und Aerosolgehalten der Atmosphäre. Zur Charakterisierung des aktuellen atmosphärischen Zustandes dienen Radiosondenaufstiege und Sichtweiteschätzungen in benachbarter Flugplätze (München - Riem und Fürstenfeldbruck) sowie die unabhängige Konzentrationsbestimmung des das Linienspektrum beherrschenden Spurengases Distickstoffoxyd, N_2O , mit einer gaschromatographischen Methode. Allerdings beschränken sich diese Messungen nur auf die direkte Umgebung der Meßstelle und auf einen Teil der gesamten Meßperiode. Wesentliche Grundlage des durchgeführten spektralen Vergleiches berechneter und gemessener Spektren bilden außerdem spektral hochaufgelöste Labormessungen der $3,9 \mu\text{m}$ - Bande des N_2O zur

Überprüfung und Korrektur der verwendeten Linienparameter. Dazu stand das 1,8 m - Vakuum-Gitterspektrometer des Meteorologischen Institutes München zur Verfügung.

1. MESSUNG DER TRANSMISSIONSSPEKTREN

1.1 Meßprinzip

Im infraroten Spektralbereich zwischen $3,8\,\mu\text{m}$ und $4,0\,\mu\text{m}$ werden spektral hochaufgelöste Sonnenspektren mit einem Gitterspektrometer aufgenommen. Um die spektrale Transmission der Atmosphäre zu erhalten, wird die Strahlungsintensität der Sonne in einem Wellenlängenbereich schwacher Kontinuum-Extinktion, in dem sich keine Absorptionslinien atmosphärischer Gase befinden, in Abhängigkeit von der durchstrahlten Luftmasse gemessen. Durch Extrapolation auf die Luftmasse null läßt sich die extraterrestrische Sonnenintensität in relativen Einheiten und der Extinktionskoeffizient der Atmosphäre in diesem Wellenlängenbereich bestimmen. Die Transmission des gesamten Spektralbereiches ergibt sich bei Kenntnis der spektralen Durchlässigkeit der Meßapparatur aus dem bereits bekannten spektralen Verlauf der absoluten extraterrestrischen Sonnenintensität ⁸.

Direkte Transmissionsmessungen gegen die Sonne bieten gegenüber Emissionsmessungen infolge der zur Verfügung stehenden höheren Energie den Vorteil, daß mit hoher spektraler Auflösung gemessen werden kann. Dies erlaubt die Separation der Spektrallinien von dem das ganze Spektrum überlagernden Kontinuum.

1.2 Aufbau der Meßapparatur

Zur Aufnahme der Sonnenspektren dient ein Coelostat und ein Gitterspektrometer mit Empfangssystem, bestehend aus Detektor, elektronischem Verstärker, phasenempfindlichem Gleichrichter und Schreiber.

Der verwendete Einspiegelcoelostat wurde von der Fa. Razdow, Newark, USA, aus einer automatischen Teleskopnachführung entwickelt. Die Beschreibung folgt Abb. 1. Von einem beweglichen Planspiegel (4, $\varnothing = 60$ cm) wird das Sonnenlicht eingefangen und über einen Planspiegel (3, $\varnothing = 50$ cm) in die Meßhütte reflektiert. Die angedeutete Basis des Coelostaten, die die gabelförmige Spiegelhalterung und den Coelostatenspiegel trägt, ist fest auf einem Betonsockel montiert, der seinerseits auf einer 3 m über dem Erdboden befindlichen 20 cm starken Betondecke außerhalb der Meßhütte ruht. Innerhalb der Meßhütte wird die Strahlung von einem Parabolspiegel mit 4 m Brennweite (Abb. 2: S_2 , $\varnothing = 45$ cm) über einen Planspiegel (S_1) auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert. Die Achse des Parabolspiegels S_2 bildet mit der Richtung des einfallenden Strahlenbündels einen Winkel von ca. 3° , so daß der Planspiegel S_1 fast ganz im Schatten des Sonnensuchers liegt und der Querschnitt des Strahlenbündels nicht zusätzlich beschnitten wird. Der Sonnensucher (SO), der sich im Strahlengang vor dem Parabolspiegel S_2 befindet, regelt über ein elektronisches Steuergerät die automatische Nachführung des Coelostaten. Während der Messungen wurde eine Nachführgenauigkeit von $\pm 0,5$ Bogenminuten erreicht.

Das fest in der Meßstelle installierte Gitterspektrometer ist konventioneller Bauart und nach dem Prinzip von Czerny-Turner aufgebaut (Abb. 2). Es wurde eine Brennweite der beiden Kollimatorspiegel von $f = 200$ cm und ein Spiegeldurchmesser von 20 cm gewählt. Der Abstand zwischen den Spiegelmittelpunkten (Abb. 2: S_3 , S_4) beträgt 30 cm. Um die theoretisch mögliche Auflösung des Spektrometers ausnutzen zu können, werden gekrümmte Spalte verwendet. Ihr Krümmungsradius ist gleich dem halben Abstand der beiden Kollimatorspiegel. Die Spalthöhe beträgt 50 mm, die Spaltbreite kann bis zu maximal 4 mm variiert werden. Das in der Ebene des Eintrittsspaltess fokussierte Sonnenbild hat einen Durchmesser von ca. 40 mm. In keinem Fall wird Zirkumsolarstrahlung gemessen, da die Detektoroptik (S_5 , S_6) den durch Spalt- und Kollimatorspiegelfläche vorgegebenen Raumwinkel reduziert.

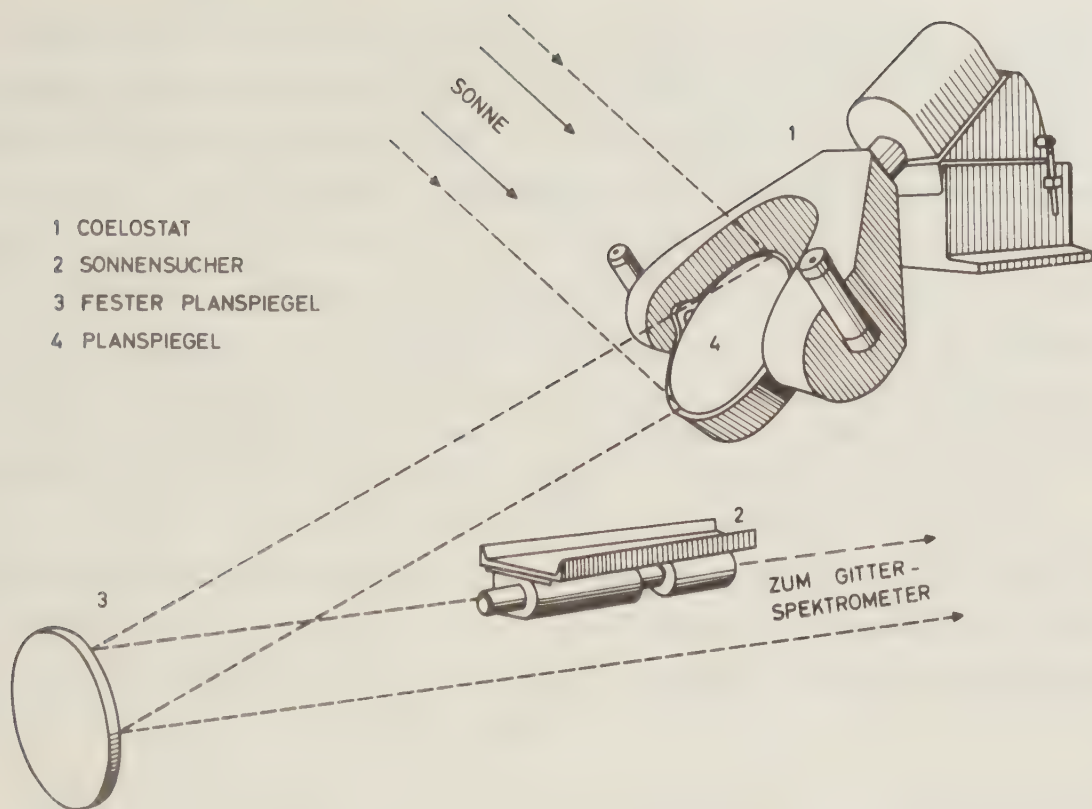


Abb.1 Schematischer Aufbau des Coelostaten

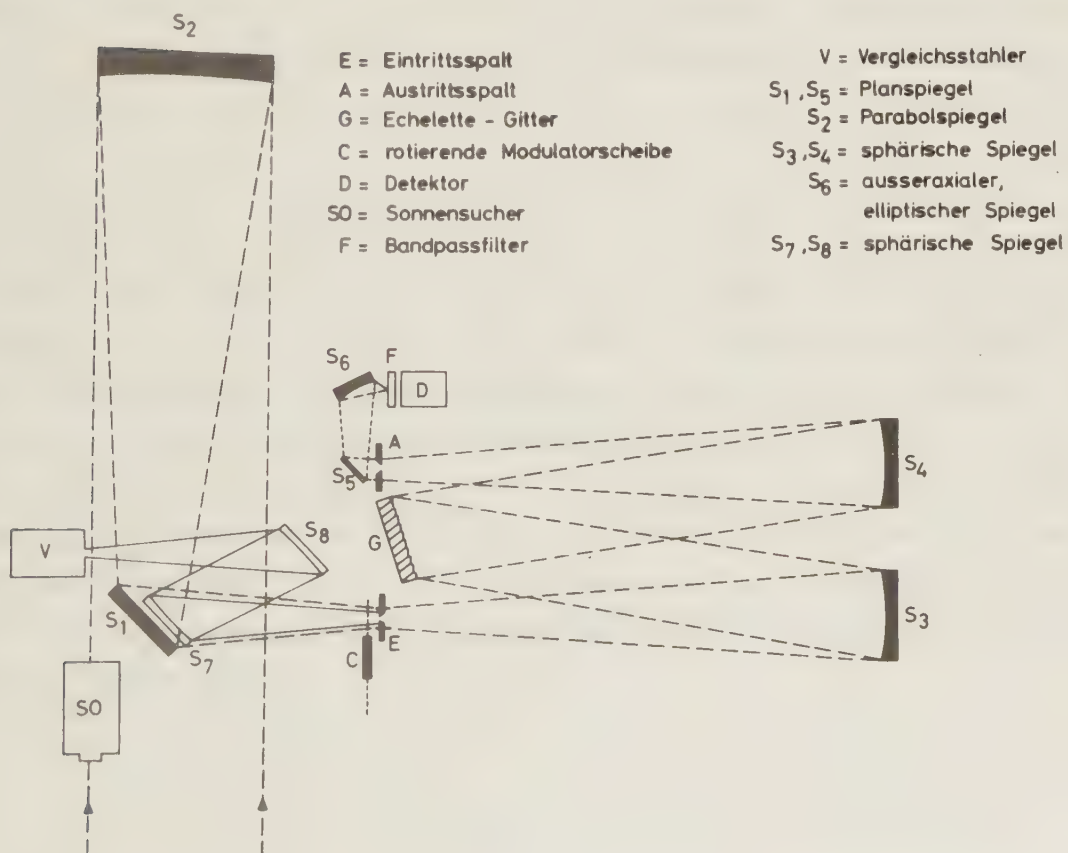


Abb.2 Optischer Aufbau des Gitterspektrometers

Das Gitter wird von einem Synchronmotor über eine Präzisions-schraube, die einen fest mit der Gitterhalterung verbundenen Schwenkarm bewegt, angetrieben. Der Antrieb ist linear in der Wellenlänge, die erreichte Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung beträgt $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ μm bei $\lambda = 3,9$ μm . Für den betrachteten Spektralbereich steht ein Merton-Gitter von $15 \times 15 \text{ cm}^{-2}$ Größe, mit 591 Strichen/mm und einem Reflexionsmaximum bei 8 μm zur Verfügung. Es wird in zweiter Ordnung gearbeitet, alle anderen Ordnungen schaltet ein Bandpaßfilter aus. Die maximale, nur durch die Eigenschaften des Gitters begrenzte spektrale Auflösung beträgt $\Delta\nu = 0,14 \text{ cm}^{-1}$ bei $\nu = 2564 \text{ cm}^{-1}$. Verschiedene Getriebe und Synchronmotoren ermöglichen mit diesem Gitter Wellenlängenvorschübe zwischen $1,5 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{m}/\text{min}$ und $2,7 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{m}/\text{min}$. Zur Wellenlängeneichung des Spektrometers werden die Sonnenspektren von MIGEOTTE, NEVEN und SWENSSON² herangezogen.

Das in das Spektrometer fallende Licht wird kurz vor dem Eintrittsspalt von einer rotierenden, geschwärzten Scheibe mit einer Frequenz von 100 Hz moduliert. Die dann in das Spektrometer gelangende Strahldichte entspricht der Differenz zwischen der Strahldichte der Sonne und der von der Modulatorscheibe emittierten Strahldichte. Diese kann im nahen Infrarot gegenüber der direkten Sonnenstrahlung vernachlässigt werden, so daß das Signal am Ausgang des Detektors der Strahldichte der Sonne direkt proportional ist. Zur Bestimmung des spektralen Durchlaßvermögens des Spektrometers kann über zwei zusätzliche Spiegel (S_7, S_8) die Strahlung eines keramischen Rohrofens in den Strahlengang eingeblendet werden. Während der Messung der direkten Sonnenstrahlung wird dieser Teil der Optik aus dem Strahlengang entfernt. Als Detektor dient ein Indium-Antimonid-Element, das auf 77 °K gekühlt wird. Die Kühlung erfolgt mit flüssigem Stickstoff, der von einem Joule-Thompson Kühlsystem geliefert wird. Das vom Detektor empfangene Signal wird verstärkt, phasenempfindlich gleichgerichtet und mit einem Schreiber registriert.

1.3 Diskussion der Meßmethode

Die den Beobachter auf der Erdoberfläche nach Durchlaufen der Weglänge l erreichende direkte monochromatische Sonnenstrahlung wird durch das Bouguer-Lambert'sche Gesetz beschrieben:

$$(1.1) \quad I_B(\lambda, l) = I_O^\circ(\lambda) \cdot \exp \{-u(\lambda, l)\}$$

$$u(\lambda, l) = \left\{ \int_0^l \sum_{i=1}^N k_G^i(\lambda, p_s^i(l), p_b^i(l), T(l)) \cdot \rho_G^i(l) dl + \int_0^l \beta_A(\lambda, l) dl + \int_0^l R(\lambda, l) \cdot \rho_L(l) dl \right\}$$

$$\beta_A(\lambda, l) = \int_{r_1}^{r_2} \pi \cdot r^2 \cdot K\left(\frac{2\pi r}{\lambda}, m\right) \cdot n(r, l) dr$$

mit

λ = Wellenlänge

l = direkter Weg Beobachter-Sonne unter Berücksichtigung der Refraktion

$I_O^\circ(\lambda)$ = extraterrestrische Strahldichte der Sonne

$p_s^i(l)$ = wegabhängiger Partialdruck des i -ten absorbierenden Gases

$p_b^i(l)$ = wegabhängiger Druck der nichtabsorbierenden Gase, die die Spektrallinien des i -ten absorbierenden Gases verbreitern (z.B. O_2, N_2)

$T(l)$ = wegabhängige Temperatur

$k_G^i(\lambda, p_s^i, p_b^i, T)$ = spektraler Absorptionskoeffizient des i -ten Gases pro Masseneinheit bei der Temperatur T dem Partialdruck p_s^i und dem Druck p_b^i

$\rho_G^i(l)$ = Dichte des i -ten Gases

$\rho_L(l)$ = Dichte der Luft

$\beta_A(\lambda, l)$ = spektraler Extinktionskoeffizient des Aerosols pro Weglänge

r = Radius der Aerosolteilchen

$n(r, l)$ = Zahl der Aerosolteilchen pro Volumen und pro Radienintervall

r_1, r_2 = Grenzradien der Aerosolgrößenverteilung

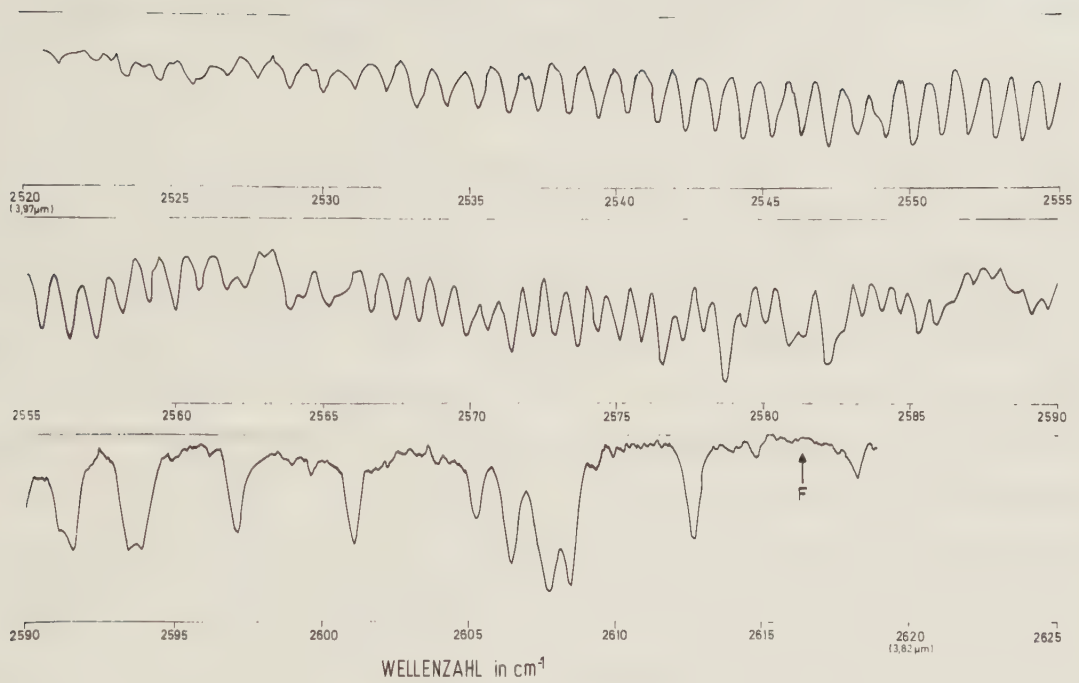


Abb.3 Sonnenspektrum im Spektralbereich zwischen 2520 cm^{-1} und 2620 cm^{-1} (F: spektrallinienfreier Bereich mit schwacher Kontinuum-Extinktion)

- m = Brechungsindex der Aerosolteilchen
- $\pi \cdot r^2 \cdot K(\frac{2\pi r}{\lambda}, m)$ = spektraler Extinktionskoeffizient eines Aerosolteilchens mit dem Radius r
- N = Zahl der absorbierenden Gase

Diese Beziehung gilt unter Vernachlässigung von Mehrfachstreu-
prozessen in der Atmosphäre und der atmosphärischen Emissionsstrah-
lung. Der Einfluß beider Effekte liegt im betrachteten Spektral-
bereich bei einem gewählten Öffnungswinkel der Apparatur, der klei-
ner ist als der Winkel, unter dem die Sonne erscheint, weit unter-
halb der erreichbaren Meßgenauigkeit. Im wesentlichen bestimmen drei
Prozesse die Extinktion der direkten Sonnenstrahlung auf dem Weg
durch die Atmosphäre: die Streuung an den gasförmigen Bestandteilen,
die durch die Rayleigh-Theorie beschrieben wird, die Streuung an
Aerosolteilchen, die der Mie-Theorie folgt und deren Absorption
sowie schließlich die Absorption in den Rotations-Schwingungsbanden
atmosphärischer Gase und in den Linienflügeln dieser Banden. Im
Infraroten kann der Rayleigh-Streuanteil der Extinktion vernach-
lässigt werden. Das Druck- und Temperaturprofil und damit der
aktuelle Zustand der Atmosphäre beeinflussen über den druck- und
temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten die Absorption der
Gase in den Linien und Linienflügeln, während der Einfluß des
Aerosols auf die Extinktion der Strahlung durch dessen Größenver-
teilung und Brechungsindex charakterisiert wird. Die Wellenlängen-
abhängigkeit der einzelnen Extinktionsanteile ist stark unterschied-
lich. Während die Absorption in den Banden der atmosphärischen Gase
eine mit der Wellenlänge stark variable Funktion darstellt (Abb.3),
sind das "Quasi-Kontinuum" der Linienflügel und die Extinktion des
Aerosols im Vergleich dazu schwach veränderliche Funktionen ^{9,10},
die dem Linienspektrum überlagert sind.

Will man Aussagen über das Verhältnis der einzelnen Extinktionsan-
teile zur Gesamtextinktion der Atmosphäre gewinnen, ist es notwendig,
linienfreie Spektralbereiche mit sehr schwacher Kontinuum-Extinktion
(Abb.3: F) zu betrachten.

Das Problem vereinfacht sich in diesen Bereichen dadurch, daß die sehr stark von der Druck-, Temperatur- und Massenschichtung der Atmosphäre abhängige Linienabsorption wegfällt und deshalb Gleichung (1.1) nach CURTIS¹¹ und GODSON¹² in guter Näherung geschrieben werden kann:

$$(1.2) \quad I_B(\lambda, N(1)) = I_O^\circ(\lambda) \cdot \exp \left\{ -N(1) \cdot u_O(\lambda) \right\}$$

$$u_O(\lambda) = \left\{ \sum_{i=1}^N (k_s^i(\lambda, p_O, \bar{T}_i) \cdot \bar{m}_s^i + k_b^i(\lambda, p_O, \bar{T}_i) \cdot \bar{m}_b^i) + \bar{\beta}_A(\lambda) \right\}$$

mit

$N(1)$ = relative Luftmasse für den Weg 1, $N(1) = 1$ im Zenit

$k_s^i(\lambda, p_O, \bar{T}_i)$ = spektraler Absorptionskoeffizient des i-ten Gases pro Einheit der effektiven Masse $\bar{m}_s^i$ bei dem Partialdruck $p_s^i = p_O$ und der effektiven Temperatur $\bar{T}_i$

$k_b^i(\lambda, p_O, \bar{T}_i)$ = spektraler Absorptionskoeffizient des i-ten Gases pro Einheit der effektiven Masse $\bar{m}_b^i$ bei dem Druck $p_b^i = p_O$ und der effektiven Temperatur $\bar{T}_i$

p_O = Normaldruck (1013 mb)

$\bar{m}_i = \int_{h_O}^{\infty} \rho_G^i(h) dh$, h_O = Höhe des Meßortes

$\bar{p}_s^i = \frac{1}{\bar{m}_i} \cdot \int_{h_O}^{\infty} \rho_G^i(h) \cdot p_s^i(h) dh$ = effektiver Partialdruck für das Gas i

$\bar{p}_b^i = \frac{1}{\bar{m}_i} \cdot \int_{h_O}^{\infty} \rho_G^i(h) \cdot p_b^i(h) dh$ = effektiver Druck für das Gas i

$\bar{T}_i = \frac{1}{\bar{m}_i} \cdot \int_{h_O}^{\infty} \rho_G^i(h) \cdot T(h) dh$ = effektive Temperatur für das Gas i

$\bar{m}_s^i = \bar{m}_i \cdot \bar{p}_s^i / p_O$ = effektive Masse des i-ten Gases bezogen auf die Selbstverbreiterung der Spektrallinien

$\bar{m}_b^i = \bar{m}_i \cdot \bar{p}_b^i / p_O$ = effektive Masse des i-ten Gases bezogen auf die Verbreiterung der Spektrallinien durch Fremdgase

$\bar{\beta}_A(\lambda)$ = spektraler Extinktionskoeffizient des Aerosols pro relative Luftmasse

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, bildet diese Gleichung die Grundlage des angewandten Verfahrens zur Separation der einzelnen Extinktionsanteile, die ihrerseits wiederum Voraussetzung für eine befriedigende Interpretation des Gesamtspektrums ist.

Zwischen dem Meßausschlag der Apparatur und der spektralen Transmission der Atmosphäre besteht folgender Zusammenhang: die spektrale Transmission der Atmosphäre ist definiert als Verhältnis der den Boden erreichenden Strahlungsintensität zu der extraterrestrischen Intensität der Sonne

$$(1.3) \quad \tau(\lambda, N(1)) = I_B(\lambda, N(1)) / I_O^\odot(\lambda)$$

Die Transmission selbst stellt demnach keine direkt meßbare Größe dar. Das Prinzip zu ihrer Bestimmung besteht darin, die Strahlungsintensität der Sonne $I_B(\lambda, N(1))$ in Abhängigkeit von der durchstrahlten Luftmasse $N(1)$ sowohl in einem Fensterbereich schwacher Kontinuum-Extinktion als auch in benachbarten Bereichen starker Linienabsorption mit dem erwähnten Gitterspektrometer in relativen Einheiten zu messen. Das Empfangssystem, bestehend aus optischem Teil des Spektrometers, Detektor, Verstärker, Phasendemodulator und Schreiber hat eine spektrale Bandbreite sowie ein spezifisches spektrales Durchlaßvermögen. Es ist außerdem möglich, daß die Empfindlichkeit des Gesamtsystems infolge von Temperaturänderungen auch zeitlich während eines Meßtages variiert, so daß für das vom Schreiber registrierte Signal gilt:

$$(1.4) \quad \bar{I}_B(\lambda, N(1)) = \frac{E(t) \cdot D(\lambda) \cdot \int_{\lambda-a}^{\lambda+a} G(\lambda') \cdot I_B(\lambda', N(1)) d\lambda'}{\int_{\lambda-a}^{\lambda+a} G(\lambda') d\lambda'}$$

mit

$D(\lambda)$ = spektrales Durchlaßvermögen des Empfangssystems (konstant innerhalb des Bereiches $\lambda \pm a$)

$G(\lambda')$ = spektrale Spaltfunktion des Gitterspektrometers mit der Halbwertsbreite a

$E(t)$ = zeitliche Variation der Empfindlichkeit des Empfangssystems

Innerhalb des engen Bereiches schwacher Kontinuum-Extinktion $\Delta\lambda_{\mp} = \lambda_{\mp} \pm a$, in dem sich keine Spektrallinien befinden, ist die spektral sehr wenig veränderliche Funktion $I_B(\lambda, N(l))$ praktisch konstant. Wenn die Apparatfunktionen $D(\lambda)$ und $E(t)$ bekannt sind, läßt sich durch Extrapolation der gemessenen Intensitäten auf die Luftmasse null die extraterrestrische Sonnenintensität $I_O^{\odot}(\lambda_{\mp})$ in relativen Einheiten und mit (1.3) die Transmission im Bereich $\Delta\lambda_{\mp}$ bestimmen. Außerdem erhält man den Extinktionskoeffizienten der Atmosphäre für diesen Bereich als Steigung einer Geraden, wenn Gleichung (1.2) logarithmisch über der relativen Luftmasse aufgetragen wird. Die Transmission des gesamten Spektralbereiches ergibt sich mit Hilfe von Beziehung (1.3) aus der Messung von $\bar{I}_B(\lambda, N(l))$ unter Berücksichtigung des spektralen Durchlaßvermögens $D(\lambda)$ und des bekannten Verlaufes der absoluten extraterrestrischen Sonnenintensität ⁸.

2. Grundlagen zur Interpretation der Messungen

Die Interpretation atmosphärischer Infrarotspektren kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Sie verfolgt einmal das Ziel, mit Hilfe von Strahlungsmessungen am Boden oder außerhalb der Atmosphäre unter der Anwendung spezieller mathematischer Inversionsverfahren Informationen über Zustand und Aufbau der Atmosphäre zu gewinnen. Auf diesem Weg der indirekten Sondierung der Atmosphäre konnten inzwischen für Messungen von Satelliten aus beträchtliche Erfolge erzielt werden. So ist es möglich, aus Messungen der Infrarot-Emission Temperatur- und Dichteprofile bestimmter atmosphärischer Gase (Wasserdampf und Ozon) abzuleiten. Das Problem der Inversion von Strahlungsmessungen, die vom Boden aus unternommen werden, ist dagegen infolge der ungünstigen Massen- und Temperaturverteilung der Atmosphäre und der begrenzten Meßgenauigkeit der Meßgeräte bis heute noch nicht gelöst.

Der zweite Weg besteht darin, Modellvorstellungen über die Absorption in den Linien und Linienflügeln atmosphärischer Gase sowie über die Streuung und Absorption von Aerosolteilchen durch eine Berechnung des bei den Messungen zu erwartenden Spektrums

und Vergleich mit dem wirklich gemessenen zu überprüfen. Um eine eindeutige Zuordnung bei diesem Vergleich zu erhalten, ist es notwendig, bereits von der Seite der Messungen her die einzelnen Absorptions- und Extinktionsanteile (Linien- und Linienflügel-Absorption, Aerosolextinktion) möglichst weitgehend voneinander zu separieren. Auf diese Separation kann nicht verzichtet werden, da die theoretischen Berechnungen der Absorption in den Linienflügeln atmosphärischer Gase bisher mit den Messungen nicht übereinstimmen und die zur Berechnung der Aerosolextinktion notwendigen physikalischen Eigenschaften des Aerosols sowie dessen aktuelle Verteilung in der Atmosphäre nur als mittlere Erfahrungswerte bekannt sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Interpretation von Strahlungsmessungen beschreibt den zweiten Weg. Wie der Aufbau von Gleichung (1.2) zeigt, eignen sich zur Separation der verschiedenen Extinktionsanteile Messungen der atmosphärischen Transmission in linienfreien Spektralbereichen mit schwacher Kontinuum-Extinktion. Jedoch reichen diese Messungen allein nicht aus, um die in Gleichung (1.2) angegebenen Absorptions- bzw. Extinktionskoeffizienten bestimmen zu können. Dazu müssen unabhängig von der am Boden gemessenen Strahlungsintensität zusätzliche Informationen über die das Strahlungsfeld beeinflussenden aktuellen Zustandsparameter der Atmosphäre - Druck-, Temperatur- und Massenprofil - vorliegen. Ebenso ist die Kenntnis dieser Zustandsparameter sowie der Absorptions- und Streukoeffizienten aller streuenden und absorbierenden Stoffe Voraussetzung zur Berechnung des zu erwartenden Spektrums. Im folgenden wird dargestellt, welche Zusatzinformationen während der Messungen zur Verfügung standen und welche Interpretationsmöglichkeiten sich in bezug auf die gemessenen Transmissionspektren daraus ergeben.

Die durchgeführten Transmissionsmessungen werden durch folgende, zusätzliche Messungen ergänzt :

Atmosphärischer Zustand:

1. Radiosondenaufstiege der ca. 35 km vom Meßort entfernten Station München-Riem (Druck-, Temperatur- und Feuchteprofil, 12 h GMT)
2. Sichtweiteschätzungen des direkt neben der Meßstelle liegenden Flugplatzes Fürstenfeldbruck (Beobachtungswerte zu jeder vollen Stunde)
3. gaschromatographische Bestimmung des N_2O -Gehaltes der Bodenluft in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Luftchemie in Mainz (drei Luftproben pro Tag)

Physikalische Eigenschaften atmosphärischer Gase:

4. Labormessungen des Spektrums der $3.9 \mu m$ - Bande des N_2O mit dem hochauflösenden Zweistrahl-Vakuum-Gitterspektrometer des Meteorologischen Institutes der Universität München 13 zur Überprüfung und Korrektur der Linienparameter (Linienintensitäten und -halbwertsbreiten).

2.1 Separation von Extinktionsanteilen

Um eine Aussage über die sich daraus ergebenden Interpretationsmöglichkeiten der gemessenen Transmissionsspektren machen zu können, müssen die einzelnen Bestandteile, die die Extinktion beeinflussen, genauer betrachtet werden. Im untersuchten Spektralbereich wird das Linienspektrum beherrscht von der $20^0O \rightarrow 00^0O$ ($2\nu_1$) - Bande des Distickstoffoxyds, N_2O , mit dem Zentrum bei $2563,36 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4). Sie wird begleitet von der sehr viel intensitätsschwächeren $21^1O \rightarrow 01^1O$ ($2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$) - Bande des N_2O (Zentrum bei $2577,08 \text{ cm}^{-1}$), deren Grundniveau ein höher angeregter Schwingungszustand ist. Im allgemeinen fällt der Q-Zweig dieser $\Pi-\Pi$ - "Hot"-Bande sehr schwach aus, weshalb er in der Darstellung nicht berücksichtigt wurde. Ebenfalls nicht mit in die Betrachtung einbezogen wurden Linien der isotopen Moleküle $N^{14}N^{15}O^{16}$, $N^{15}N^{14}O^{16}$ und $N^{14}N^{14}O^{18}$, deren Einfluß zu vernachlässigen ist. Neben den Linien des N_2O tragen diejenigen der $100 \rightarrow 000$ (ν_1) - Bande des Wasserdampfisotops, HDO, (Zentrum bei 2723 cm^{-1}), zur Absorption bei. Von wesentlich geringerer Bedeutung sind schließlich einige Linien der

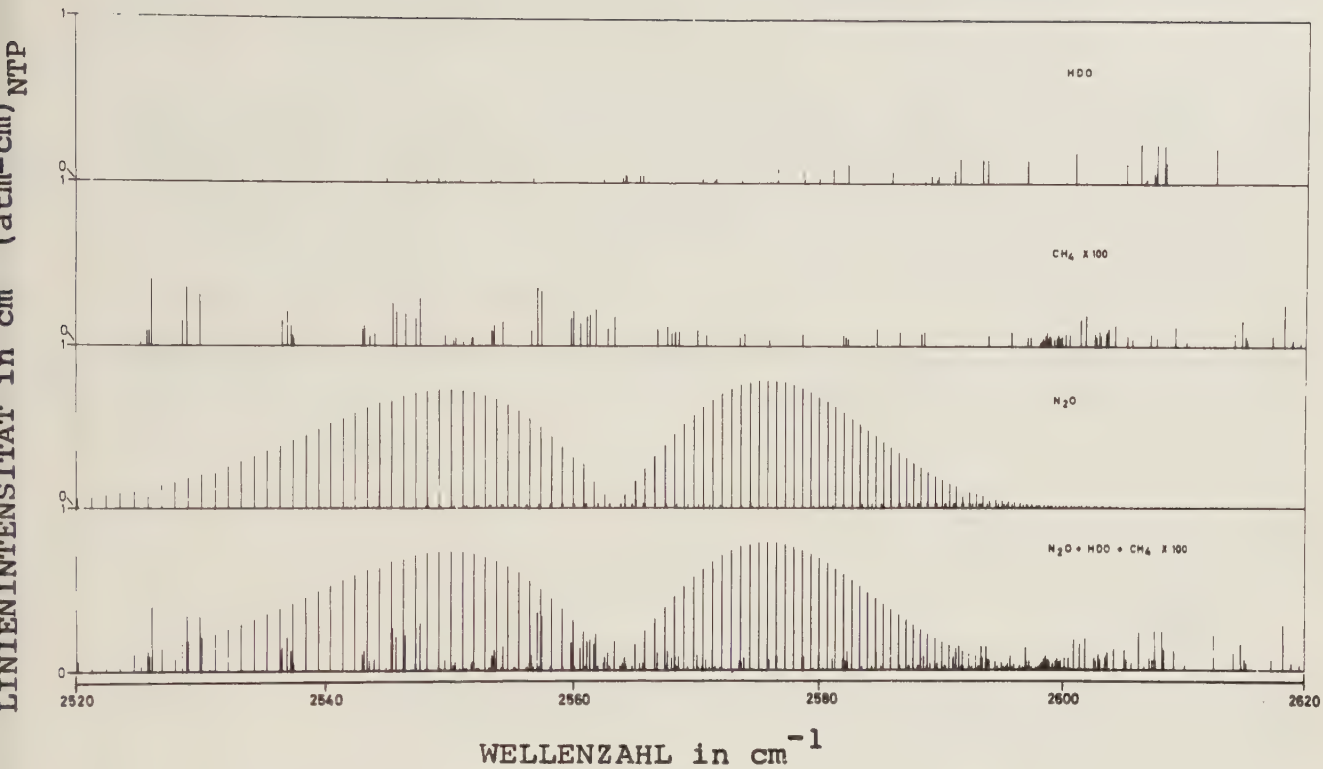


Abb.4 Linienlage und Linienintensitäten im Spektralbereich zwischen 2520 cm⁻¹ und 2620 cm⁻¹ für T = 293 °K

0010 $\rightarrow$ 0000 (ν_3)- Bande des Methans, CH_4 , (Zentrum bei 3018 cm^{-1}), die zu den Ausläufern dieser Bande gehören.

Das Kontinuum im betrachteten Spektralbereich wird sowohl vom Aerosol als auch von den Linienflügeln starker benachbarter Banden des Wasserdampfes und Kohlendioxyds sowie den Flügeln einer Bande des molekularen Stickstoffs beeinflusst, die durch ein druck-induziertes Dipolmoment verursacht wird. Bezogen auf die relative Luftmasse eins läßt sich deshalb der Extinktionskoeffizient der Atmosphäre für einen linienfreien Spektralbereich mit Gleichung (1.2) schreiben:

$$(2.1) \quad u_o(\lambda_F) = \left\{ k_s^{\text{CO}_2}(\lambda_F, p_o, \bar{T}_{\text{CO}_2}) \cdot \bar{m}_s^{\text{CO}_2} + k_b^{\text{CO}_2}(\lambda_F, p_o, \bar{T}_{\text{CO}_2}) \cdot \bar{m}_b^{\text{CO}_2} \right. \\ + k_s^{\text{N}_2}(\lambda_F, p_o, \bar{T}_{\text{N}_2}) \cdot \bar{m}_s^{\text{N}_2} + k_b^{\text{N}_2}(\lambda_F, p_o, \bar{T}_{\text{N}_2}) \cdot \bar{m}_b^{\text{N}_2} \\ + k_s^{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_F, p_o, \bar{T}_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \bar{m}_s^{\text{H}_2\text{O}} + k_b^{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_F, p_o, \bar{T}_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \bar{m}_b^{\text{H}_2\text{O}} \\ \left. + \alpha(\lambda_F) \cdot \bar{\beta}_A(\lambda_F, S_n) \right\}$$

mit

λ_F = Wellenlänge im Fensterbereich (Abb.3: F)

$\bar{\beta}_A(\lambda_F, S_n)$ = Extinktionskoeffizient des Aerosols pro relative Luftmasse als Funktion der im Sichtbaren am Boden gemessenen Sichtweite S_n

$\alpha(\lambda_F)$ = wellenlängenabhängiger Faktor, der von den physikalischen Eigenschaften des Aerosols abhängt

sonstige Bezeichnungen wie in (1.2).

Mit Hilfe der Radiosondendaten ist es möglich, die effektiven Absorbermassen des Wasserdampfes, $m_s^{\text{H}_2\text{O}}$ und $m_b^{\text{H}_2\text{O}}$, für jeden aktuellen Zustand der Atmosphäre während der Messungen zu berechnen. Die effektiven Absorbermassen des Kohlendioxyds und Stickstoffs können, abgesehen von minimalen Schwankungen infolge von Änderungen des Gesamtluftdruckes, während der Meßperiode als konstant betrachtet werden.

Falls der Extinktionskoeffizient des Aerosols $\bar{\beta}_A(\lambda_F, S_n)$ als Funktion der Sichtweite S_n ausgedrückt wird und Messungen des Gesamttextinktionskoeffizienten der Atmosphäre $u_O(\lambda_F)$ an Tagen mit unterschiedlichen effektiven Wasserdampf-Absorbermassen ($m_s^{H_2O}$ und $m_b^{H_2O}$) und Aerosolgehalten der Atmosphäre vorliegen, lassen sich mit Gleichung (2.1) durch Anwendung eines Ausgleichverfahrens folgende Extinktionsanteile voneinander trennen:

1. die Summe der Absorptionsanteile der konstant gemischten Gase Kohlendioxyd und Stickstoff:

$$a_1 = k_s^{CO_2}(\lambda_F, p_O, \bar{T}_{CO_2}) \cdot \bar{m}_s^{CO_2} + k_b^{CO_2}(\lambda_F, p_O, \bar{T}_{CO_2}) \cdot \bar{m}_b^{CO_2} \\ + k_s^{N_2}(\lambda_F, p_O, \bar{T}_{N_2}) \cdot \bar{m}_s^{N_2} + k_b^{N_2}(\lambda_F, p_O, \bar{T}_{N_2}) \cdot \bar{m}_b^{N_2}$$

2. der Absorptionskoeffizient der Wasserdampf-Linienflügel, der durch Selbstverbreiterung der Linien bedingt ist:

$$a_2 = k_s^{H_2O}(\lambda_F, p_O, \bar{T}_{H_2O})$$

3. der Absorptionskoeffizient der Wasserdampf-Linienflügel, der durch Fremdverbreiterung der Linien verursacht wird:

$$a_3 = k_b^{H_2O}(\lambda_F, p_O, \bar{T}_{H_2O})$$

4. der Extinktionsanteil des Aerosols, ausgedrückt durch einen Faktor $\alpha(\lambda_F)$, auf dessen physikalische Bedeutung im Abschnitt 3 eingegangen wird:

$$a_4 = \alpha(\lambda_F) .$$

Bei diesem Verfahren werden die Größen a_1, a_2, a_3 und a_4 als variable Parameter angesehen. Sie werden durch Minimalisierung der Abweichungsquadrate zwischen gemessenen und berechneten Extinktionskoeffizienten $u_O(\lambda_F)$ bestimmt. Labormessungen der Temperaturabhängigkeit der Linienflügel-Absorption der beteiligten Gase beschränken sich bisher auf wenige Temperaturen, so daß ein funktionaler Zusammenhang daraus nicht abgeleitet werden kann.

Rein theoretische Berechnungen dieser Temperaturabhängigkeit zeigen andererseits erhebliche Abweichungen gegenüber den Meßergebnissen. Deshalb ist es nicht möglich, mit dem Ausgleichverfahren auf die separierten Anteile a_1, a_2 und a_3 bezogen auf die Temperatur $T_0 = 273^\circ\text{K}$ zu schließen. Diese beschreiben vielmehr das Verhalten der Linienflügelabsorption der verschiedenen Gase in einem von den Meßtagen abhängigen Temperaturbereich.

2.2 Vergleich gemessener und berechneter Spektren

Es wird in diesem Abschnitt auf die Interpretationsmöglichkeiten eingegangen, die sich im Hinblick auf die Berechnungen des gesamten Spektrums aufgrund der Ergebnisse des Separationsverfahrens und der vorliegenden Zusatzinformationen ergeben. Zur Berechnung des Gesamtspektrums nach Gleichung (1.1), das Linien und Kontinuum umfaßt, müßten im Idealfall die Absorptionskoeffizienten aller beteiligten Gase, deren Massenprofil, Brechungsindex und Größenverteilung des Aerosols sowie deren Höhenabhängigkeit und der Zustand der Atmosphäre charakterisiert durch Druck- und Temperaturprofil bekannt sein. Informationen über den atmosphärischen Zustand liefern die Radiosondenaufstiege. Einigermaßen sichere Daten liegen vor über den Absorptionskoeffizienten der Gase N_2O und CH_4 im Bereich weniger Wellenzahlen um die Linienzentren, es existieren jedoch keine Daten für die Linien des Wasserdampfisotops HDO. Labormessungen der Linienintensitäten des HDO, die neben der Linienform und -halbwidthsbreite den Absorptionskoeffizienten bestimmen, scheitern an der Schwierigkeit, das in einer Absorptionszelle im Labor herrschende Verhältnis der stets gemeinsam auftretenden Gase HDO und D_2O ausreichend genau zu erfassen. Labormessungen der Linienabsorption sind jedoch unbedingt notwendig, da die quantenmechanische Theorie der Linienintensitäten diese nur bis auf einen Normierungsfaktor liefert. Speziell für das Gas N_2O wurden die Linienintensitäten und -halbwidthsbreiten durch eigene Labormessungen mit hoher spektraler Auflösung überprüft und korrigiert. Für das Methan, CH_4 , hat KYLE¹⁴ mit Hilfe von Labormessungen die Liniendaten berechnet. Diese wurden nicht

mehr durch eigene Labormessungen überprüft, da die Linien des Methans im Spektrum keine wesentliche Rolle spielen. Was die HDO-Linienintensitäten betrifft, so wird der Versuch unternommen, diese aufgrund theoretischer Vorstellungen über die relativen Linienintensitäten durch eine direkte Anpassung vor-ausberechneter an gemessene HDO - Spektren wenigstens approximativ zu bestimmen.

In den Bereichen der Linienflügel-Absorption, also weit außerhalb der Linienzentren, versagen bis heute alle theoretischen Vorstellungen. Man ist deshalb auf direkte Labormessungen angewiesen, die infolge der erforderlichen großen optischen Wege mit hohem Aufwand verbunden sind. Die einzigen Labormessungen im betrachteten Spektralbereich beziehen sich auf das Linienflügel-Kontinuum der Gase CO_2 ⁶ und N_2 ¹⁵. Sie haben zum Ergebnis, daß die Absorption, hervorgerufen durch Selbstverbreiterung der Linien (s. Gleichung (2.1): $k_s^{\text{CO}_2}, k_s^{\text{N}_2}$) größer ist als die durch Verbreiterung fremder, neutraler Gase bedingte Absorption. Beide Absorptionskoeffizienten liegen jedoch sowohl für CO_2 als auch für N_2 in der gleichen Größenordnung. Ganz anders verhält sich dagegen das Kontinuum der Wasserdampf-Linienflügel, wie die Messungen von BURCH¹⁶ im Fensterbereich zwischen $8, \mu\text{m}$ und $11, \mu\text{m}$ zeigen. Hier ist der fremdverbreiterte Absorptionskoeffizient so klein gegenüber dem selbstverbreiterten, daß er im Labor noch nicht gemessen werden konnte. Der sehr hohe, "selbstverbreiterte" - Anteil ist vermutlich nicht nur auf die Linien-Selbstverbreiterung der Wasserdampfmoleküle sondern zu einem Teil auf die Absorption des dimeren Moleküls $(\text{H}_2\text{O})_2$ zurückzuführen⁷. Im Fensterbereich zwischen $3,8, \mu\text{m}$ und $4,0, \mu\text{m}$ gibt es allerdings keine Labormessungen des Wasserdampf-Kontinuums. Zur Berechnung des Gesamtspektrums kann deshalb nur von den empirisch bestimmten Absorptionskoeffizienten der Gase CO_2 ⁶ und N_2 ¹⁵ und deren Wellenlängenabhängigkeit ausgegangen werden. Die Summe der Extinktionsanteile des Wasserdampfes und Aerosols erhält man dann aus der Differenz des Absorptionsanteiles der beiden Gasen CO_2 und N_2 bei $\lambda_f = 3,82, \mu\text{m}$ entspricht und der bei der gleichen Wellenlänge in Maisach gemessenen Gesamtextinktion. Es wird angenommen, daß nur die Absorptionskoeffizienten des CO_2 und N_2

eine Wellenlängenabhängigkeit aufweisen. Der Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Gesamtspektrum wird zeigen, ob diese Annahme berechtigt ist.

Sehr viel unsicherer sind die Annahmen, die der Berechnung der zu erwartenden Aerosolextinktion zugrunde liegen. Diese kann mit der aus der Separation der Extinktionsanteile gewonnenen Aerosolextinktion verglichen werden. Da am Boden gemessene Sichtweiten vorliegen, müssen Annahmen über das Verhältnis von Sichtweite zu Aerosolextinktionskoeffizient im Sichtbaren und das Verhältnis zur Aerosolextinktion im Infraroten bei $\lambda_T = 3,82 \mu\text{m}$ gemacht werden. Für den Brechungsindex, die Größen- und Höhenverteilung der Aerosolteilchen werden Erfahrungswerte eingesetzt. Auf diese Annahmen wird im Abschnitt 3 genauer eingegangen.

Zur Berechnung des Gesamtspektrums ist schließlich die Kenntnis der Massenprofile aller absorbierenden Gase erforderlich. Im Falle des Linienspektrums ist das Distickstoffdioxid N_2O das beherrschende Gas. Wie Messungen verschiedener Autoren vom Boden aus zeigen, wurde bei diesen Untersuchungen immer Übereinstimmung mit den Messungen erzielt, wenn ein in der ganzen Atmosphäre konstantes Mischungsverhältnis des N_2O angenommen wurde^{4,17}. Andererseits deuten in situ - Messungen des N_2O -Gehaltes^{18,19} auf eine Abnahme des N_2O -Mischungsverhältnisses mit der Höhe hin, die schon oberhalb von etwa 4 km beginnt¹⁹. Die Annahme eines zumindest im unteren Teil der Troposphäre konstanten N_2O -Mischungsverhältnisses darf demnach als gesichert gelten. Um dieses zu erhalten, wurden unabhängig von den Strahlungsmessungen Luftproben in der Umgebung der Meßstelle Maisach gesammelt und in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Luftchemie in Mainz der N_2O -Gehalt der Luft mit der von BOCK und SCHÜTZ²⁰ beschriebenen, gaschromatographischen Methode bestimmt. Das N_2O -Spektrum kann einmal mit einem in der ganzen Atmosphäre konstanten Mischungsverhältnis berechnet und dieses iterativ so lange geändert werden, bis eine maximale Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum erzielt wird. Zum anderen kann das am Boden gaschromatographisch gemessene N_2O -Mischungsverhältnis als Grundlage zur Berechnung des Spektrums bis zu

einer Höhe von ca. 4 km dienen, während das N_2O -Mischungsverhältnis darüber als variabler Parameter zur Anpassung an das gemessene N_2O -Spektrum betrachtet wird. Ebenso können die Meßergebnisse von GOLDMANN¹⁹ für diesen Höhenbereich herangezogen werden.

Die Mischungsverhältnisse des Methans und des Kohlendioxyds in der Atmosphäre werden als konstant angesehen. Eventuelle aktuelle Unterschiede gegenüber den langjährigen Erfahrungswerten werden sich infolge des geringen Einflusses beider Gase auf das Spektrum kaum auswirken. Das noch verbleibende Wasserdampf-Profil der Atmosphäre läßt sich aus den Feuchte- und Temperaturprofilen der Radiosonde berechnen und damit über das Isotopenmischungsverhältnis auch das HDO-Profil.

3. Verfahren zur Separation der Extinktionsanteile

Zur Durchführung des Verfahrens zur Separation der erwähnten Extinktionsanteile ist es notwendig, den in Gleichung (2.1) angegebenen Zusammenhang zwischen der gemessenen Sichtweite, dem Extinktionskoeffizienten des Aerosols im Sichtbaren und dem Extinktionskoeffizienten des Aerosols im Infraroten genauer darzustellen. Unter der Sichtweite versteht man in der Meteorologie die sogenannte "Normsichtweite"

$$(3.1) \quad S_n = \ln |1/\epsilon| / \beta_L = 3,912 / \beta_L ,$$

wobei $\epsilon = 0,02$ den minimalen Helligkeitskontrast darstellt, der von einem Normbeobachter noch visuell wahrgenommen werden kann²¹. β_L ist der über die Empfindlichkeitsverteilung des menschlichen Auges gemittelte Extinktionskoeffizient der Luft im km^{-1} . Nach Messungen von FOITZIK²² und MIDDLETON²³ kann β_L in guter Näherung durch den spektralen Extinktionskoeffizienten für die Wellenlänge $\lambda = 0,55 \mu m$ ersetzt werden, so daß die Normsichtweite ein Maß für $\beta_{0,55}$ ist und umgekehrt. Nun ist die Kontrastschwelle ϵ auch für einen "Normbeobachter" keine Konstante, sondern hängt vom Beobachter selbst, dem Gesichtsfeldwinkel, unter dem das Ziel dem Beobachter erscheint und der Leuchtdichte des Hintergrundes ab. Nach sehr eingehenden Untersuchungen dieses Zusammenhanges von

BLACKWELL ²⁴ nähert sich ϵ für Hintergrundleuchtdichten $B_H \geq 10^2$ candela m^{-2} , die am Tage gegen den Horisontthimmel fast immer gegeben sind und Gesichtsfeldwinkel $\alpha > 10^2$ Bogenminuten dem festen Wert $5,27 \cdot 10^{-3}$ anstelle von $2 \cdot 10^{-2}$. Die Normsichtweite wäre also durch $S_n = 5,25/\beta_{0,55}$ zu ersetzen. Jedoch zeigen Berechnungen spektraler Normsichtweiten ²⁵ unter der Annahme einer Größenverteilung des Aerosols nach Junge und deren Vergleich mit visuellen Sichtweiteschätzungen von FRANKENBERGER ²⁶, daß mit der Beziehung $S_n = 5,25/\beta_{0,55}$ nur für Sichtweiten unterhalb von 10 km eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu erzielen ist. Andererseits gibt MIDDLETON ²³ als Ergebnis von über 1000 Beobachtungen verschiedener Personen eine mittlere Kontrastschwelle von 0,031 an. Jedoch fehlen dabei Angaben über den Gesichtsfeldwinkel. Da bei den Sichtweitebeobachtungen der Gesichtsfeldwinkel von Ziel zu Ziel stark variiert und sowohl oberhalb als auch unterhalb der Grenze von 100 Bogenminuten liegt, werden im folgenden die Werte $\epsilon_1 = 3,1 \cdot 10^{-2}$, $\epsilon_2 = 2 \cdot 10^{-2}$ und $\epsilon_3 = 5,27 \cdot 10^{-3}$ als repräsentativ für den möglichen Kontrastschwellenbereich angesehen.

Der Extinktionskoeffizient der Luft im Sichtbaren, $\beta_L(\lambda_{0,55})$, setzt sich zusammen aus dem Extinktionskoeffizienten des Aerosols β_A und dem molekularen Rayleigh-Streukoeffizienten β_R :

$$2) \quad \beta_L = \beta_A + \beta_R \quad (km^{-1})$$

Mit (3.1) ergibt sich dann β_A als Funktion der Sichtweite zu :

$$3) \quad \beta_A(S_n, \lambda_{0,55}) = \frac{C}{S_n} - \beta_R(\lambda_{0,55})$$

wobei für die Konstante C infolge des angenommenen Wertespektrums der Kontrastschwelle ϵ gemäß Definition (3.1) die Werte $\ln(\epsilon_i^{-1})$ einzusetzen sind.

Das Verhältnis der Aerosolextinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge λ_{F} im Infraroten und $\lambda = 0,55 \mu m$ im Sichtbaren wird beschrieben durch:

$$(3.4) \quad \alpha(\lambda_F) = \frac{\int_{r_1}^{r_2} \pi \cdot r^2 \cdot K\left(\frac{2\pi r}{\lambda_F}, m\right) \cdot n(r, \gamma^*) dr}{\int_{r_1}^{r_2} \pi \cdot r^2 \cdot K\left(\frac{2\pi r}{0,55}, m\right) \cdot n(r, \gamma^*) dr}$$

mit

r = Radius der Aerosolteilchen

$n(r, \gamma^*)$ = Zahl der Aerosolteilchen pro Volumen und pro Radienintervall

r_1, r_2 = Grenzradien der Größenverteilung der Aerosolteilchen

$\pi \cdot r^2 \cdot K$ = spektraler Extinktionskoeffizient eines Aerosolteilchens mit dem Radius r

m = Brechungsindex des Aerosols

$\alpha(\lambda_F)$ hängt nur von der Größenverteilung des Aerosols und dessen Brechungsindex ab, dagegen nicht mehr von der Gesamtzahl der Aerosolteilchen pro Volumeneinheit und damit auch nicht mehr von der Sichtweite. Unter der Voraussetzung, daß Größenverteilung und Brechungsindex bekannt sind, kann $\beta_A(S_n, \lambda_{3,82})$ mit (3.3) und (3.4) für beliebige Sichtweiten berechnet werden. Die Größe $\beta_A(S_n, \lambda_{3,82})$ kennzeichnet zunächst nur die Aerosolextinktion in einer bodennahen Luftschicht, in der die Sichtweite gemessen wird. Erfahrungsgemäß nimmt die Aerosolteilchenzahldichte im Mittel exponentiell bis zu einer Höhe von ca. 5 km ab. Oberhalb dieser Grenze ist die Teilchenzahldichte nahezu konstant, um dann wieder exponentiell abzufallen. Änderungen der Teilchenzahldichte in Zusammenhang mit Sichtweiteänderungen am Boden spielen sich überwiegend im Bereich der unteren 5 km ab. Für die Höhenabhängigkeit des Aerosolextinktionskoeffizienten wird deshalb folgender Ansatz gemacht:

$$(3.5) \quad \beta_A(h, \lambda, S_n) = \beta_A(h_0, \lambda, S_n) \cdot \exp \left\{ -h/H_A(S_n) \right\}$$

mit

h = Höhe in der Atmosphäre

h_0 = Höhe des Meßortes

$H_A(S_n)$ = Höhe der homogenen Aerosolatmosphäre

wobei eine höhenunabhängige Aerosolgrößenverteilung angenommen wird, wie sie im Mittel durch Messungen von JUNGE ²⁷ bestätigt wurde. Die Höhe der homogenen Aerosolatmosphäre $H_A(S_n)$ ist ein Maß für die Abnahme des Extinktionskoeffizienten und damit auch des Aerosolgehaltes mit der Höhe. Nach ELTERMANN ²⁸ liegt der Wert für $\beta_A(h = 5 \text{ km}, \lambda_{0,55}, S_n)$ unabhängig von der am Boden herrschenden Sichtweite bei $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ km}^{-1}$. Ausgehend von einer am Boden gemessenen Sichtweite läßt sich mit (3.3) der Aerosol-extinktionskoeffizient in einer bodennahen Luftschicht berechnen und mit (3.5) eine von der Sichtweite am Boden abhängige Höhe der homogenen Aerosolatmosphäre $H_A(S_n)$ festlegen. Für eine Wellenlänge im Infraroten $\lambda_{3,82} = 3,82 \mu\text{m}$ ergibt sich dann mit Gleichung (3.4) und (3.5) der höhenabhängige Aerosolextinktionskoeffizient und durch Integration die optische Dicke des Aerosols bis zu einer Höhe von $h_5 = 5 \text{ km}$:

$$6) \quad u_A(h_5, \lambda_{3,82}, S_n) = H_A(S_n) \cdot \alpha(\lambda_{3,82}) \cdot \left\{ \frac{C_i}{S_n} - \beta_R(h_0, \lambda_{0,55}) - \beta_A(h_5, \lambda_{0,55}) \right\}$$

mit

$$H_A(S_n) = h_5 / \{ \ln \beta_A(h_0, \lambda_{0,55}, S_n) - \ln \beta_A(h_5, \lambda_{0,55}) \}$$

$$\beta_A(h_5, \lambda_{0,55}) = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ km}^{-1}$$

$$\beta_R(h_0, \lambda_{0,55}) = 0,0108 \text{ km}^{-1}$$

$$C_i = \ln(\epsilon_i^{-1}) \quad , \quad i = 1, 2, 3$$

$$\epsilon_1 = 3,1 \cdot 10^{-2}, \epsilon_2 = 2 \cdot 10^{-2}, \epsilon_3 = 5,27 \cdot 10^{-3}$$

$$h_5 = 5 \text{ km}$$

Für den Rayleigh-Streukoeffizienten β_R wurden die Werte von PENNDORF ²⁹ benutzt. Die Integration wird nur bis zur Höhe $h_5 = 5 \text{ km}$ ausgeführt, da der Beitrag der darüber liegenden Aerosolschichten vernachlässigbar klein ist. Die auf diese Weise beschriebene Extinktion des Aerosols gilt nur für ein trockenes Aerosol. Wesentliche Einflüsse eines von einem Wasserfilm umgebenen, quellenden Aerosols machen sich nach

CARLON³⁰ erst bei relativen Feuchten über 75% bemerkbar. Bei den Messungen wurde diese Grenze nicht erreicht.

Mit der so abgeleiteten Beziehung (3.6) für die optische Dicke des Aerosols, die anstelle des Ausdrucks $\alpha(\lambda_F) \cdot \beta_A(\lambda_F, S_n)$ in Gleichung (2.1) einzusetzen ist, kann das Ausgleichverfahren zur Separation der Extinktionsanteile durchgeführt werden. Dabei wird ein ganzes Spektrum von Werten der Konstanten C, das die Werte C_1 , C_2 und C_3 enthält, a priori gewählt und das verbleibende Gleichungssystem mit den vier Unbekannten a_1, a_2, a_3 und a_4 ($a_4 = \alpha(\lambda_T)$) für jeden fest angenommenen Wert C gelöst. Das System hat dann eine eindeutige Lösung für die vier Unbekannten. Das Gleichungssystem wurde für mehr als drei mögliche Werte von C gelöst, um die Abhängigkeit der separierten Extinktionsanteile a_i ($i = 1, 2, 3, 4$) von der a priori - Wahl der Konstanten C zu erhalten.

4. Berechnung des Spektrums

4.1 Grundlagen

Die hohe spektrale Auflösung der gemessenen Spektren erfordert die Anwendung eines Rechenverfahrens, bei dem spektral, Punkt für Punkt einer Spektrallinie folgend, die Transmission der Atmosphäre berechnet wird. Die Inhomogenität der Atmosphäre in bezug auf Druck-, Temperatur- und Massenverteilung wird dadurch berücksichtigt, daß die Integration über die Höhenabhängigkeit der Absorbermasse und des Absorptionskoeffizienten durch eine Summation über endlich viele, homogene Schichten ersetzt wird. Einzelheiten des Rechenverfahrens sind bei BOLLE³¹ beschrieben. Voraussetzung des Verfahrens ist die Kenntnis aller Linienparameter - Linienfrequenz, -intensität, -halbwertsbreite und -profil - sowie deren Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Die quantenmechanische Theorie der Rotations-Schwingungs-Spektren atmosphärischer Gase liefert nur die relativen Linienintensitäten, wobei fast ausschließlich harmonische Molekülschwingungen betrachtet werden. Absolute Intensitäten sowie Aussagen über die Einflüsse von Anharmonizitäten und Wechsel-

wirkungen zwischen Rotations- und Schwingungszuständen können bisher nur durch zusätzliche Labormessungen erhalten werden. Dagegen lassen sich die Linienfrequenzen reiner Rotations-spektren mit hoher Genauigkeit voraussagen, während sich bei Rotations-Schwingungsspektren der theoretisch nur teilweise faßbare Einfluß von Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen durch eine Verschiebung der Linienfrequenzen bemerkbar macht. Noch komplizierter sind die Verhältnisse in bezug auf Halbwertsbreite und Linienprofil der Spektrallinien. Die Halbwertsbreite einer Spektrallinie, die von der Temperatur, dem Partialdruck des absorbierenden Gases und dem Druck eines hinzugefügten neutralen Gases (N_2, O_2 , Edelgase) abhängt, variiert mit der Rotations-quantenzahl und ist deshalb von Linie zu Linie verschieden. Quantenmechanische Berechnungen der Halbwertsbreiten führen nur zum Teil zu Ergebnissen, die mit den Experimenten überein-stimmen. Jedoch scheinen die Berechnungen von YAMAMOTO³² mit der ANDERSON-TSAO-CURNUTTE-Theorie³³ relativ gut die Verhält-nisse im Falle einer rein stoßbedingten Linienverbreiterung linearer Moleküle (z.B. CO_2 - CO_2 oder CO_2 - N_2) wiederzugeben. Im Bereich um das Zentrum einer Spektrallinie wird das Linien-profil sehr gut durch das Lorentz-Profil:

4.1)

$$f_L(\alpha, \nu - \nu_0) = \frac{\alpha(p, T)}{\pi \cdot \{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha(p, T)^2\}}$$

$\alpha(p, T)$ = druck- und temperaturabhängige Halbwertsbreite einer Linie

ν_0 = Wellenzahl des Linienzentrums in cm^{-1}

ν = Wellenzahl außerhalb des Linienzentrums in cm^{-1}

beschrieben. Dagegen versagen bis heute alle Vorstellungen in den Linienflügel-Bereichen, die meistens in der Atmosphäre so-genannte Fenster, d.h. Bereiche hoher Transmission darstellen. Experimentelle Untersuchungen dieser quasikontinuierlichen Ab-sorption wurden bisher nur für einige Gase in wenigen Wellen-längenbereichen durchgeführt^{6,15,16}.

4.2 Verwendete Linienparameter

Nach Messungen von BURCH³⁴ beträgt die integrale Bandenintensität der $3,9\text{ }\mu\text{m}$ - Bande des N_2O $44 \pm 6 ((\text{atm}\cdot\text{cm})^{-1} \text{ cm}^{-1})_{\text{NTP}}$. Auch die Ergebnisse eigener Labormessungen mit einem hochauflösenden Vakuum-Gitterspektrometer stimmen mit diesem Wert innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen überein. Mit den aus der Quantenmechanik bekannten Beziehungen über die relativen Linienintensitäten (BERTRAM⁵, GRAY YOUNG³⁵) lassen sich Absolutintensitäten berechnen, wenn das Verhältnis der integralen Bandenintensität der $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ -Bande zu derjenigen der $2\nu_1$ -Grundbande bekannt ist, da beide Banden zur gemessenen integralen Bandenintensität beitragen. Näherungsweise ist dieses durch den Boltzmann-Faktor $\exp\{(-1,439 \cdot \nu_2 (\text{cm}^{-1}) / T (^{\circ}\text{K}))\}$ gegeben, der für $T_0 = 273,2^{\circ}\text{K}$ und $\nu_2 = 588,77 \text{ cm}^{-1}$ den Wert 0,045 hat. Mit diesem Faktor und den relativen Linienintensitäten werden die absoluten Linienintensitäten des N_2O bestimmt. Die Energieniveaus und die molekularen Konstanten des N_2O sind in der Arbeit von TIDWELL³⁶ angegeben.

Die bisher in der Literatur erschienenen Angaben über die Halbwertsbreite von N_2O - Linien sind sehr unterschiedlich. GOODY und WORMELL³⁷ leiten aus Labormessungen der $7,8\text{ }\mu\text{m}$ -, $8,6\text{ }\mu\text{m}$ - und $17\text{ }\mu\text{m}$ - Bande eine einheitliche Linienhalbwertsbreite von $\alpha = 0,154 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ab. Dagegen gibt FRALEY³⁸ einen Wert von $\alpha = 0,05 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ für einige isolierte Linien der $4,5\text{ }\mu\text{m}$ - Bande an, die mit hoher spektraler Auflösung registriert wurden. OPPENHEIM und GOLDMANN³⁹ führten theoretische Berechnungen der Bandenabsorption mit dem Elsasser-Bandenmodell durch und paßten diese durch Variationen der Halbwertsbreite α an sehr schwach aufgelöste, gemessene Spektren an. Sie erhalten ein mittleres α von $0,08 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ für den Spektralbereich zwischen 2240 cm^{-1} und 2260 cm^{-1} . Auf rein theoretischer Basis beruhen die von TEJWANI und VARANASI⁴⁰ angegebenen, mit der Theorie von Anderson-Tsao-Curnutte berechneten Werte. Sie liegen je nach der betreffenden Rotationsquantenzahl für selbstverbreiterte Linien ($\text{N}_2\text{O} - \text{N}_2\text{O}$) zwischen 0,100 und 0,045 ($T = 300^{\circ}\text{K}$), für luftverbreiterte Linien ($\text{N}_2\text{O} - \text{N}_2 - \text{O}_2$) zwischen 0,068 und 0,054 ($T = 300^{\circ}\text{K}$, Einheiten in $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$). Eigene, mit hoher Auflösung ($\text{ca. } 0,18 \text{ cm}^{-1}$) durchgeführte Labormessungen deuten daraufhin,

daß die von TEJWANI und VARANASI berechneten Halbwertsbreiten für selbstverbreiterte N_2O - Linien um etwa 10% zu hoch liegen, während mit den fremdverbreiterten Halbwertsbreiten eine recht gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren erzielt wird. Die daraufhin korrigierten Halbwertsbreiten werden bei den folgenden Berechnungen verwendet. Mit einiger Sicherheit darf festgestellt werden, daß der von FRALEY gemessene Wert, $\alpha = 0,05 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, der auch dem spektralen Vergleich mit Messungen in der Atmosphäre von GOLDMANN ¹⁹ zugrunde liegt, zu niedrig ist. Eine endgültige Entscheidung über die Genauigkeit der Werte von TEJWANI und VARANASI kann wohl erst gefällt werden, wenn Messungen mit extrem hoher Auflösung (ca. $0,05 \text{ cm}^{-1}$ und höher) vorliegen.

Die Absolutenintensitäten der im Spektralbereich vorhandenen HDO - Linien sind nicht bekannt. Es wurden deshalb, ausgehend von bekannten Daten über Energieniveaus und molekulare Konstanten ⁴¹, mit den Tabellen von SCHWENDEMANN und LAURIE ⁴² relative Intensitäten berechnet und diese im Spektralbereich zwischen 2605 cm^{-1} und 2610 cm^{-1} direkt an die Messungen von Maisach in der Atmosphäre angepaßt. Dabei wurde für HDO ein mittleres Isotopenmischungsverhältnis von $3 \cdot 10^{-4}$ angenommen. Als Halbwertsbreite der HDO - Linien wird ein für H_2O - Linien repräsentativer, mittlerer Wert von $0,087 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ verwendet, der sicher nur als grobe Näherung angesehen werden darf.

Für die Linien des Methans stehen von KYLE ¹⁴ abgeleitete Liniendaten zur Verfügung.

4.3 Atmosphärenmodell und Rechenverfahren

Zur Durchführung der Integration in Gleichung (1.1) wird die Atmosphäre in 25 Schichten so eingeteilt, daß auch markante Druck- und Temperaturwerte der verwendeten Radiosondenaufstiege erfaßt werden. Die Schichtdicke variiert deshalb von ca. 10 mb bis maximal 50 mb. Die Berechnungen zeigen, daß sich die Strahlung für einen Beobachter am Boden durch eine Erhöhung der Zahl der Schichten sowie eine feinere Schichteinteilung zum Beobachter

hin nur unwesentlich ändert. Ebenso ist es nicht notwendig, die in höheren Atmosphärenschichten wirksame Doppler-Linienverbreiterung durch Anwendung des Voigt-Linienprofils zu berücksichtigen. Für einen Beobachter am Boden kommt der größte Anteil der Strahlung aus den angrenzenden Schichten, wo die Druckverbreiterung und damit das Lorentz-Linienprofil dominiert. Es wurde mit einer für alle Gase gemeinsamen Druck- und Temperaturabhängigkeit der Linienhalbwertsbreite von $\alpha(p,T) = \alpha_0 \cdot (p/p_0) \cdot (T_0/T)^{1/2}$ gerechnet.

Zur Berechnung der spektralen Transmission wird eine variable Schrittweite in bezug auf die Wellenzahl gewählt, die bei einem Linienzentrum mit einer minimalen Schrittweite $\Delta\nu = 0,001 \text{ cm}^{-1}$ beginnt und durch Verdoppelung bis zu einer maximalen Schrittweite $\Delta\nu = 0,01 \text{ cm}^{-1}$ erhöht wird. Wenn dieser Wert erreicht ist, bleibt die Schrittweite konstant. Sie nimmt erst dann wieder ab, wenn die Mitte zwischen den Zentren zweier Linien überschritten wird. Der Rechengang wird innerhalb jeder Schicht für jedes der Gase N_2O , HDO und CH_4 einzeln durchlaufen und die Transmission jeder Schicht gemäß der Beziehung $\tau(\nu)_{\text{Schicht}} = \tau(\nu)_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \tau(\nu)_{\text{HDO}} \cdot \tau(\nu)_{\text{CH}_4}$ gebildet. Durch Multiplikation der einzelnen $\tau(\nu)_{\text{Schicht}}$ erhält man die aus dem Linienspektrum resultierende Transmission, die noch mit Beziehung (1.2) um den Anteil des Kontinuums reduziert werden muß. Die Degradierung des so gewonnenen Spektrums mit der spektralen Spaltfunktion des Spektrometers (s.a. Gleichung (1.4)) ermöglicht dann den Vergleich mit dem gemessenen Spektrum.

5. Ergebnisse

5.1 Durchführung der Messungen

Wesentliche Voraussetzung zur Ableitung spektraler Transmissionswerte und deren Interpretation ist die Kenntnis der Apparatfunktionen $D(\lambda)$, $G(\lambda)$ und $E(t)$, wie sie in Gleichung (1.4) definiert wurden. Das spektrale Durchlaßvermögen $D(\lambda)$ wird durch Messung der Strahlung eines keramischen Rohrofens bestimmt, dessen Temperatur eine thermoelektrische Regelung auf 1400 ± 10 °C konstant hält. Das spektrale Emissionsvermögen des Rohrofens selbst erhält man durch Analyse des spektralen Verlaufes der Rohrofenstrahlung mit Hilfe eines Gitterspektrometers geringerer Auflösung, dessen Apparatfunktionen bekannt sind. Alle Messungen erfolgen in relativen Einheiten bezogen auf eine einmal festgelegte Wellenlänge, die man zweckmäßigerweise in einen Bereich hoher Transmission legt. Da $D(\lambda)$ im wesentlichen von der Durchlaßkurve des verwendeten Bandpaßfilters sowie dem spektralen Reflexionsvermögen des Echelette-Gitters abhängt und sich diese Größen innerhalb des Variationsbereiches der Raumtemperatur nicht wesentlich ändern, genügt eine einmalige, jedoch über mehrere Einzelmessungen gemittelte Bestimmung von $D(\lambda)$. Hingegen muß der Empfindlichkeitsfaktor $E(t)$, dessen Schwankungen von den Änderungen der Detektor- und Verstärkerempfindlichkeit hervorgerufen werden, vor und nach jeder Messung überprüft werden.

Nach Messungen der spektralen Spaltfunktion eines Fastie-Ebert-Spektrometers von PLANTA⁴³ wird die Spaltfunktion dieses Spektrometertyps bei kleinen Spaltbreiten am besten durch eine Gauß-Funktion, bei großen Spaltbreiten durch eine Dreiecksfunktion beschrieben. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für die Czerny-Turner-Montierung, die nur einen Spezialfall des Fastie-Ebert-Prinzips darstellt. Die bei den Transmissionsmessungen gewählte Spaltbreite liegt im Bereich der Gültigkeit der Gauß-Funktion, wie auch der Vergleich mit den Messungen einzelner, isolierter Spektrallinien zeigt. Aus der Geometrie des Spektrometers und den Konstanten des Gitters läßt sich die Halbwertsbreite der Spaltfunktion bis auf einen konstanten Faktor berechnen,

der sich wiederum aus Labor-Vergleichsmessungen an Spektrallinien bekannter Intensität und Halbwertsbreite ergibt.

Die Messungen der Transmissionsspektren wurden von der Meßstelle Maisach des Meteorologischen Institutes aus unternommen. Diese Meßstelle, die sich ca. 33 km westlich von München am Rande des Flugplatzes Fürstenfeldbruck befindet, bietet die Möglichkeit, bei freiem Horizont außerhalb der Dunstglocke Münchens zu messen. Der Ablauf der Messungen geschah wie folgt: Mit einer spektralen Bandbreite von ca. $0,40$ bis $0,45 \text{ cm}^{-1}$ (Halbwertsbreite der spektralen Spaltfunktion) wird die Intensität der direkten Sonnenstrahlung bei wolkenlosem Himmel an der Stelle $\nu_{\text{F}} = 2616,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{F}} = 3,82 \mu\text{m}$) und in dem unmittelbar benachbarten Bereich von $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Luftmasse registriert. Wie Abb. 5 zeigt, sind in der durch die spektrale Bandbreite begrenzten Umgebung der Wellenzahl ν_{F} keine Spektrallinien vorhanden. Nach jeder Registrierung, die etwa vier Minuten dauert, wird zur Kontrolle des Empfindlichkeitsfaktors die Strahlung des Vergleichsstrahlers eingeblendet. Über die Mittagszeit wird ein Spektrum des gesamten Spektralbereiches von 2520 cm^{-1} bis 2620 cm^{-1} mit derselben Bandbreite von ca. $0,40 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Diese Bandbreite wurde gewählt, weil sie einmal ausreicht, innerhalb des gesamten Spektralbereiches linienfreie Gebiete zu erfassen und zum anderen eine angemessene Zeit zur Registrierung des Gesamtspektrums erlaubt. Für einen Bereich von $\Delta\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$ beträgt diese Zeit 40 min. Innerhalb dieser Zeit ändert sich die Luftmasse über Mittag - vor allem im Bereich einzelner Spektrallinien - nur geringfügig.

Insgesamt wurde der Extinktionskoeffizient der Atmosphäre bei $\nu_{\text{F}} = 2616,5 \text{ cm}^{-1}$ an acht Tagen während der Monate Juli bis Oktober 1970 gemessen, an fünf Tagen konnte ein Gesamtspektrum registriert werden. Bodenluftproben zur gaschromatographischen Bestimmung des N_2O - Gehaltes in der Umgebung der Meßstelle wurden an insgesamt vier Tagen gesammelt, die sich über die Monate Mai, Juni und Juli erstrecken. An diesen Tagen konnten keine Transmissionsspektren aufgenommen werden, da der Himmel bewölkt war. Während der eigentlichen, für die Strahlungsmessungen günstigen Tage stand andererseits das vom Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz überlassene Gerät nicht zur Verfügung.

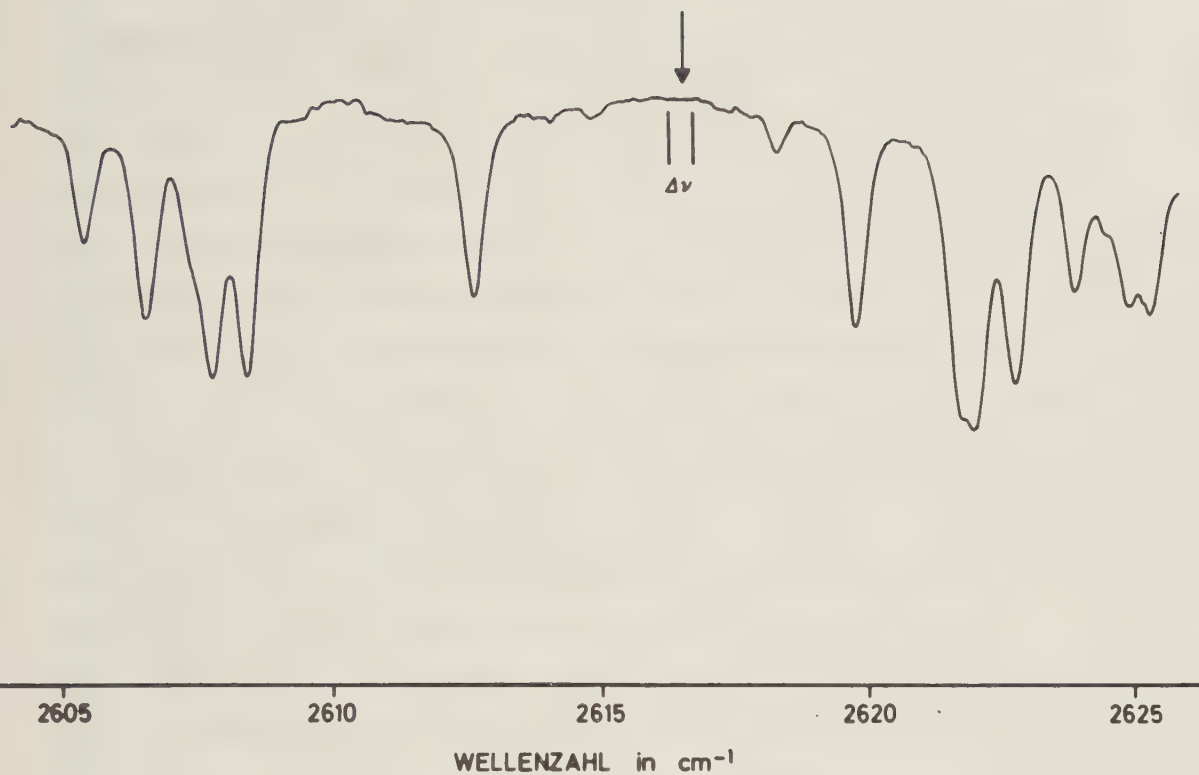


Abb.5 Spektraler Fensterbereich bei $\nu_F = 2616,5 \text{ cm}^{-1}$
($\lambda_F = 3,82 \text{ }\mu\text{m}$); $\Delta\nu$ = spektrale Bandbreite des
Gitterspektrometers

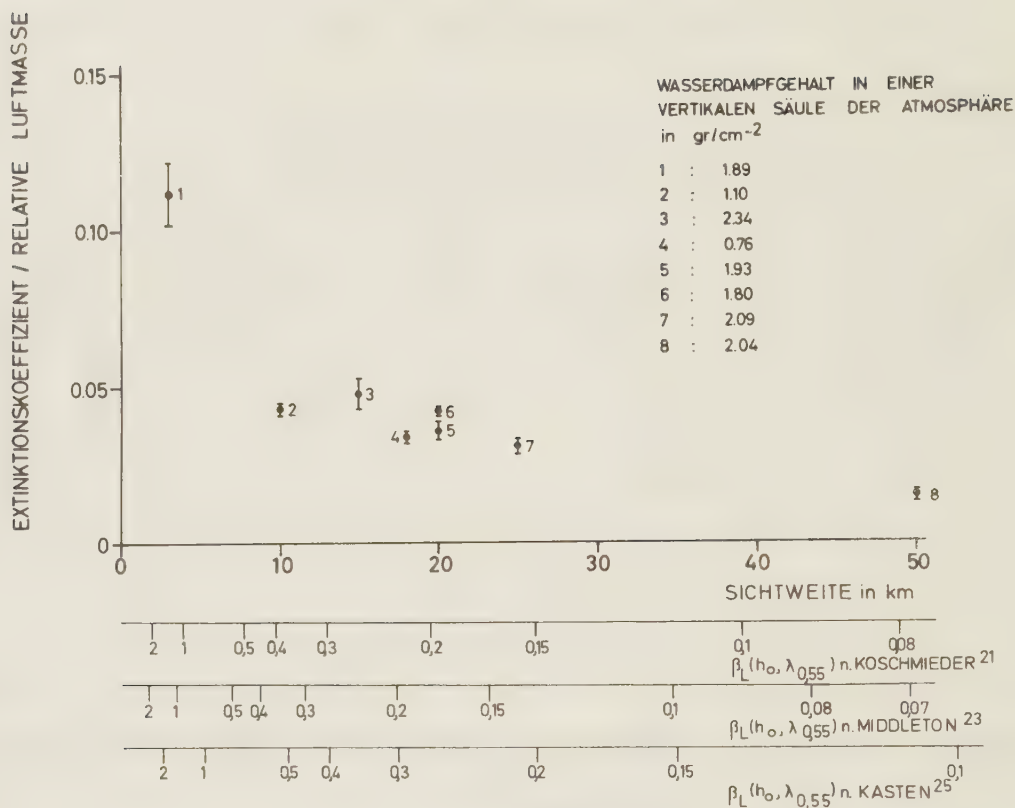


Abb.6 Abhängigkeit des in Maisach bei $\nu_F = 2616,5 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Extinktionskoeffizienten der Atmosphäre von der Sichtweite und dem Extinktionskoeffizienten der Luft im Sichtbaren, $\beta_L(h_o, \lambda_{0,55})$, nach den Berechnungen verschiedener Autoren (h_o = Höhe des Meßortes, $\lambda_{0,55} = 0,55 \mu\text{m}$)

.2 Kontinuum-Extinktionskoeffizient der Atmosphäre bei

$\nu_F = 2616,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_F = 3,82 \mu\text{m}$)

Die Ergebnisse der Messungen des Extinktionskoeffizienten der Atmosphäre bei $\nu_F = 2616,5 \text{ cm}^{-1}$ sind in Abb.6 dargestellt. Die angegebenen Sichtweiten beziehen sich auf Beobachtungen von Sichtzielen des Flugplatzes Fürstenfeldbruck, die Angaben über den Gesamtwasserdampfgehalt der Atmosphäre auf die Radiosondaufstiege der Station München-Riem (12h GMT). In Abb.6 sind außerdem die Extinktionskoeffizienten der Luft bei $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$ nach den Berechnungen verschiedener Autoren eingetragen. Zu einem überwiegenden Teil erfolgten die Messungen an den Nachmittagen, die sich gegenüber den Vormittagen durch eine erhöhte Konstanz der Sichtweite auszeichnen. Nur für den 8.7.70 werden die Vormittagsmessungen verwendet, da an diesem Tag bereits über Mittag Wolken aufzogen. Wie aus Abb.6 zu ersehen ist, wird von den Messungen ein für mitteleuropäische Verhältnisse relativ breites Spektrum verschiedener Wasserdampfgehalte und Sichtweiten überdeckt. Nach dem dargestellten Verlauf der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Sichtweite beeinflusst die Sichtweite und damit der Aerosolgehalt der Atmosphäre die Extinktion sehr stark bei kleinen Sichtweiten, während der unterschiedliche Wasserdampfgehalt von weitaus geringerem Einfluß ist. Ein exakter Vergleich mit den Messungen anderer Autoren wird dadurch erschwert, daß in allen Fällen entweder Angaben über den Wasserdampf- oder über den Aerosolgehalt der Atmosphäre fehlen. Jedoch würde der von ZUEV⁴⁴ angegebene Extinktionskoeffizient der Atmosphäre von 0,062/relative Luftmasse etwa in die Mitte des gemessenen Wertebereiches fallen.

.3 Separierte Extinktionsanteile bei $\nu_F = 2616,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_F = 3,82 \mu\text{m}$)

Die Anwendung des in Abschnitt 3 beschriebenen Separationsverfahrens auf die in Maisach gemessenen Gesamtextinktionskoeffizienten führt zu den in Tabelle I dargestellten Ergebnissen. Folgende Extinktionsanteile werden voneinander separiert: die Summe der Absorptionsanteile der konstant gemischten Gase Kohlendioxyd und Stickstoff (Tabelle I: a_1), der Absorptionsanteil des Wasserdampfes, der vom Wasserdampfpartialdruck abhängt (a_2),

der Absorptionsanteil des Wasserdampfes, der eine Funktion des Druckes aller neutralen, nichtabsorbierenden Gase ist (a_3) und der Extinktionsanteil des Aerosols mit der Einschränkung der a-priori-Wahl der Konstanten C. Die in Tabelle I angegebenen Werte lassen erkennen, daß die Absorptionsanteile der konstant gemischten Gase (a_1) und die Absorptionskoeffizienten des variablen Wasserdampfes (a_2, a_3) durch die Wahl der Konstanten C nur wenig beeinflußt werden. Die Änderung von C wirkt sich erheblich stärker auf $\alpha(\lambda_F)$ (Tabelle I: a_4), das Verhältnis der Aerosolextinktion im Infraroten zu derjenigen im Sichtbaren, aus. Die Güte der Anpassung ist dem in Tabelle II durchgeführten Vergleich gemessener und angepaßter Extinktionskoeffizienten zu entnehmen, wobei das Anpassungsergebnis für den Gesamtextinktionskoeffizienten innerhalb der angegebenen Stellen nicht mehr von der Wahl der Konstanten C abhängt. Eine erhebliche Abweichung ergibt sich demnach für den 14.9.70, während alle anderen Werte gut übereinstimmen. Die Ursache dafür könnte eine fehlerhafte Bestimmung der Sichtweite $S = 50$ km sein. Der angepaßten Funktion zufolge müßte die Sichtweite an diesem Tag über 100 km betragen haben, um eine bessere Anpassung zu erreichen.

Nach Tabelle II beeinflußt das Aerosol die Gesamtextinktion erheblich stärker als der Wasserdampf, dessen Einfluß wiederum im allgemeinen die Summe der Beiträge des Kohlendioxyds und Stickstoffs übertrifft. Nur an sehr trockenen Tagen (z.B. 16.10.70) ist der Absorptionsanteil des Wasserdampfes kleiner als die Summe der Absorptionsanteile des Kohlendioxyds und Stickstoffs.

Es ist notwendig, an dieser Stelle eine Fehlerbetrachtung durchzuführen, da das Verfahren zur Separation der Extinktionsanteile sehr empfindlich auf Meßfehler reagiert. Im wesentlichen handelt es sich um folgende Fehlerquellen:

1. fehlerhafte Bestimmung des Gesamtextinktionskoeffizienten
2. Fehler der Feuchtemessung der Radiosonden
3. Unsicherheit über den aus Schätzungen der Sichtweite bestimmten Aerosolextinktionskoeffizienten im Sichtbaren.

TABELLE I. Anpassung des Modells (2.1) an die bei $\lambda_F = 3,82 \mu m$ gemessenen Extinktionskoeffizienten/ relative Luftmasse

	Autor	a_1 pro relative Luftmasse	a_2 ($cm^2 g^{-1}$)	a_3 ($cm^2 g^{-1}$)	a_4
$C_1 = 3,474$	MIDDLETON ²³	0,0062	0,318	0,0023	0,093
$C_2 = 3,912$	KOSCHMIEDER ²¹	0,0064	0,324	0,0022	0,085
$C_3 = 5,246$	KASTEN ²⁵	0,0069	0,337	0,0020	0,066

TABELLE II. Vergleich gemessener und mit Modell (2.1) angepaßter Extinktionskoeffizienten sowie separierte Extinktionsanteile des CO₂ + N₂, des H₂O und des Aerosols

Datum	Sichtweite am Boden in km	Gesamtwasser- dampfgehalt einer vertikalen Säule der Atmo- sphäre in g/cm ²	gemessener Extinktions- koeffizient pro relative Luftmasse L_m	angepaßter Extinktions- koeffizient pro relative Luftmasse L_m	Absorptions- anteil des CO ₂ + N ₂ / L_m	Absorptions- anteil des H ₂ O/ L_m	Extinktions- anteil des Aerosols/ L_m
6. 7.70	3	1,89	0,112	0,113	0,0065	0,0085	0,098
14. 9.70	10	1,10	0,043	0,047	0,0065	0,0036	0,037
7. 7.70	15	2,34	0,048	0,043	0,0065	0,0100	0,026
6.10.70	18	0,76	0,034	0,031	0,0065	0,0020	0,023
13. 7.70	20	1,93	0,036	0,037	0,0065	0,0100	0,020
6.10.70	20	1,80	0,042	0,034	0,0065	0,0063	0,021
5. 9.70	25	2,09	0,031	0,032	0,0065	0,0080	0,017
4. 9.70	50	2,04	0,015	0,024	0,0065	0,0070	0,010

Die separierten Extinktionsanteile wurden mit Gleichung (2.1) und (3.6) unter Verwendung der gemittelten Werte $a_1 = 0,0065$, $a_2 = 0,0022$ und $a_3 = 0,328$ (s. Tabelle I) berechnet.

Der Fehler bei der Bestimmung des Gesamtextinktionskoeffizienten resultiert aus der Ungenauigkeit, mit der durch eine Anzahl streuender Intensitätsmeßwerte die Extinktionsgerade gelegt wird. Die Streuung der einzelnen Meßwerte wiederum ist bedingt durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das im wesentlichen durch die gewählte spektrale Auflösung festgelegt ist. Jedoch können auch turbulente Vorgänge in der Atmosphäre ein zusätzliches "Rauschen" des Signals hervorrufen, das durchaus in der Größenordnung des Detektorrauschens liegen kann. Ebenso vermag eine mit dem Auge nicht erkennbare Wolkenstruktur das Signal zu verfälschen. Die durch ein Ausgleichsverfahren als Steigung der Extinktionsgeraden bestimmten Extinktionskoeffizienten sind mit Gesamtfehlern in der Größenordnung von 3 bis maximal 10% behaftet (Abb.6).

Bei den Radiosondenaufstiegen der Station München-Riem werden Sonden des Typs M 60 verwendet, die die relative Feuchte mit einem Haarhygrometer messen. Aus den Meßwerten der Radiosonde wurde die absolute Feuchte als Funktion der Höhe berechnet und numerisch integriert. Der Fehler des so gewonnenen Gesamtwasserdampfgehaltes liegt etwa bei $\pm 5\%$.

Ein weiterer, systematischer Fehler entsteht dadurch, daß die aus dem Aufstieg um 12 h GMT gewonnenen Wasserdampfgehalte als repräsentativ für die überwiegend nachmittags durchgeführten Extinktionsmessungen angesehen werden. Nach Messungen von QUENZEL⁴⁵ ist die Zunahme des Wasserdampfgehaltes nachmittags in der Umgebung der Meßstelle Maisach auch bei windschwachen, stabilen Schönwetterlagen in der Regel zu einem Teil advektionsbedingt. Sie liegt im Mittel zwischen + 5% und + 30%. Als Gesamtfehler der Wasserdampfgehalte wird ein Fehler von + 20% angenommen.

Die Unsicherheit bei der Festlegung der Konstanten C der Aerosol-extinktion im Sichtbaren beschränkt nach Tabelle I die Genauigkeit der Separation der Extinktionsanteile der Gase auf maximal $\pm 7\%$.

Die kombinierte Wirkung aller Fehlerquellen wird durch Variation der Eingangsgrößen des mit Gleichung (2.1) durchgeführten Ausgleichsverfahrens berechnet. Das Ergebnis für die Genauigkeit der separierten Extinktionsanteile lautet:

$$\begin{aligned} a_1 &= (0,007 \pm 0,002) \text{ pro relative Luftmasse} \\ a_2 &= (0,3 \pm 0,1) \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \\ a_3 &= (0,0022 \pm 0,0006) \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \\ a_4(C_1 = 3,474) &= 0,093 \pm 0,009 \\ a_4(C_2 = 3,912) &= 0,085 \pm 0,009 \\ a_4(C_3 = 5,246) &= 0,066 \pm 0,007 \end{aligned}$$

(a_1, a_2, a_3 = Mittelwerte der in Tabelle I angegebenen Werte)

5.4 Vergleich der separierten Extinktionsanteile mit Modellrechnungen und Labormessungen

5.4.1 Absorptionsanteil der Gase N_2, CO_2 und H_2O

Zur exakten Interpretation des gemessenen Absorptionsbeitrages, der von den Linienflügeln benachbarter starker Banden des N_2 , CO_2 und H_2O herrührt, ist die genaue Kenntnis des Linienprofils in großem Abstand von den Linienzentren erforderlich. Die bisherigen Theorien darüber sind jedoch nur in der Lage, das Profil im Abstand von einigen wenigen Wellenzahlen vom Linienzentrum zu erklären, sie versagen außerhalb des direkten Linienbereiches. Zu einem Vergleich mit den Messungen können deshalb nur direkte Labormessungen der Linienflügelabsorption herangezogen werden. Die von BURCH^{6,15} durchgeführten Labormessungen des N_2 - und CO_2 -Kontinuums im Spektralbereich zwischen $3,8 \mu\text{m}$ und $4,0 \mu\text{m}$ zeigen, daß das bisher zur Beschreibung der Linienflügelabsorption angenommene Lorentz-Linienprofil eine zu hohe Absorption liefert. Das von BURCH gefundene, in analytischer Form nicht darstellbare Linienprofil hängt außerdem sehr stark von dem jeweiligen, nicht absorbierenden Fremdgas ab, das dem absorbierenden Gas hinzugefügt wird. Die Berechnung der Absorptionsanteile der Gase CO_2 und N_2 mit den von BURCH angegebenen "normalisierten Absorptionskoeffizienten" und Gleichung (1.2) führt bei $\lambda_F = 3,82 \mu\text{m}$

zu folgendem Ergebnis:

Absorptionsanteil des N_2 ($T=296^{\circ}K$) = 0,0071/relative Luftmasse
 Absorptionsanteil des CO_2 ($T=296^{\circ}K$) = 0,0002/relative Luftmasse.

Die Summe dieser beiden Absorptionsanteile entspricht dem in Abschnitt 2.1 mit a_1 bezeichneten Ausdruck. Es wurde für CO_2 ein Mischungsverhältnis von 320 ppm und für N_2 ein Mischungsverhältnis von 0,78 angenommen. Die Messungen von BURCH erfolgten nur bei einer einzigen Temperatur $T = 296^{\circ}K$, so daß bei der Berechnung der zu erwartenden CO_2 - und N_2 - Absorption die Temperaturschichtung der Atmosphäre nicht berücksichtigt werden kann. Die aus den Messungen in Maisach separierte Summe der Absorptionsanteile des CO_2 und N_2 liegt bei $0,007 \pm 0,002$. Es ergibt sich also trotz der Nichtberücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Kontinuums-Absorption eine gute Übereinstimmung mit den Labormessungen von BURCH.

Auch die Absorption des Wasserdampf-Kontinuums zwischen 3,8 und 4,0 μm läßt sich nicht widerspruchsfrei durch die Annahme eines Lorentz-Linienprofils erklären. Die Berechnung der aus der Summe aller Linienflügel resultierenden Absorption ergibt nämlich mit dem Lorentzprofil:

$$k_{H_2O}(\nu_F, p_O, \bar{T}_{H_2O}) = \sum_{i=1}^N \frac{S_i(\bar{T}_{H_2O}) \cdot \alpha_i(p_O, \bar{T}_{H_2O})}{\pi \cdot \{(\nu_F - \nu_{oi})^2 + \alpha_i(p_O, \bar{T}_{H_2O})^2\}} = 0,025 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

$S_i(T)$ = temperaturabhängige Intensität der i-ten Linie

ν_{oi} = Wellenzahl im Zentrum der i-ten Linie

ν_F = $2616,6 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{T}_{H_2O}$ = $279^{\circ}K$ (Mittelwert über alle Meßtage nach (1.2))

p_O = 1 Atm.

N = Gesamtzahl der Linien

Berücksichtigt wurden die Beiträge aller Linien der wichtigsten Wasserdampfbanden: der 1,9/ μ m-, 2,7/ μ m-, 6,3/ μ m- und der Rotationsbande. Der so berechnete Absorptionskoeffizient des Wasserdampf-Kontinuums bezieht sich auf die Einheit des Effektivdruckes p_e :

$$(5.2) \quad p_e = p_b^{H_2O} + B \cdot p_s^{H_2O} = p_o = 1 \text{ Atm}$$

B = Selbstverbreiterungskoeffizient

$p_s^{H_2O}$ = Wasserdampfpartialdruck

$p_b^{H_2O}$ = Druck der linienverbreiternden Fremdgase (N_2, O_2)

Labormessungen innerhalb von Wasserdampfbanden ⁴⁶ ergaben einen Selbstverbreiterungskoeffizienten von $B = 5$. Andererseits leitet BIGNELL u.a. ⁹ aus Messungen der Kontinuum-Absorption der Atmosphäre im Bereich zwischen 8 und 12/ μ m einen Wert von $B = 30$ ab. Mit (5.1) und (5.2) erhält man dann je nach der Wahl von B einen selbstverbreiterten Wasserdampf-Absorptionskoeffizienten von $0,125 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ($B=5$, s.a. $k_s^{H_2O}$ in Gleichung (1.2)) und $0,75 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ($B=30$) sowie einen fremdverbreiterten Absorptionskoeffizienten von $0,025 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (s.a. $k_b^{H_2O}$ in Gleichung (1.2)). Die aus den Messungen in Maisach separierten Werte betragen demgegenüber $k_b^{H_2O} = 0,0022 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ und $k_s^{H_2O} = 0,328 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Der mit dem Lorentz-Profil berechnete, fremdverbreiterte Absorptionskoeffizient übertrifft also den Wert von Maisach bei weitem. Eine eindeutige Aussage über die Gültigkeit des Lorentz-Profiles im Falle der Selbstverbreiterung kann nicht getroffen werden, da die gemessene außerordentlich hohe Selbstverbreiterung im Kontinuum des Wasserdampfes vermutlich auf die Absorption des dimeren Moleküls $(H_2O)_2$ zurückzuführen ist ⁷ und Daten über das Spektrum dieses Gases bisher nicht vorliegen.

Vergleicht man die aus den Messungen in Maisach bestimmten Absorptionskoeffizienten des Wasserdampf-Kontinuums mit den Messungen, die BIGNELL ⁷ im Labor mit einer 15 m langen Absorptionzelle (optischer Weg ca. 500 m) und einem hochauflösenden Gitterspektrometer bei 4,0/ μ m durchgeführt hat, so ergeben sich erhebliche Abweichungen. BIGNELL erhält für den selbstverbreiterten Absorptionskoeffizienten $k_s^{H_2O}$ einen Wert von $6 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, während

der aus den Messungen in Maisach resultierende Wert $0,3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ beträgt. Der fremdverbreiterte Absorptionskoeffizient ist dem gegenüber so klein, daß er von BIGNELL im Labor nicht gemessen werden konnte. Der große Unterschied gegenüber den Messungen in Maisach könnte in der Nichtberücksichtigung der Aerosolextinktion begründet sein, zumal BIGNELL einen solchen Einfluß auch nach der Filterung der verwendeten Luft nicht ausschließt.

Extinktionsanteil des Aerosols

Zur modellmäßigen Berechnung des Aerosolextinktionskoeffizienten im Spektralbereich bei $3,8 \mu\text{m}$ wird eine für das kontinentale Aerosol charakteristische, höhenunabhängige JUNGE-Verteilung

$$n(r, \gamma^*) = C^* \cdot r^{-(\gamma^*+1)}$$

r = Radius der Aerosolteilchen

$n(r, \gamma^*)$ = Zahl der Aerosolteilchen pro Volumeneinheit
und pro Radienintervall

C^* = Normierungskonstante

mit dem Exponenten $\gamma^* = 3$ angenommen. Messungen der Aerosolgrößenverteilung in Maisach, die von GRASSL⁴⁷ während derselben Meßperiode unternommen wurden, stimmen mit dieser Annahme überein. Die größte Unsicherheit der Modellvorstellungen über die optischen Eigenschaften des Aerosols lag bisher in der Festlegung eines bestimmten Brechungsindex. Messungen von FISCHER⁴⁸ weisen daraufhin, daß der Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich einen Imaginärteil besitzt und das Aerosol demnach nicht nur Strahlung streut sondern auch absorbiert. Nach Messungen von VOLZ¹⁰ hat das Aerosol diese Eigenschaften auch im Infraroten. Bei dem von VOLZ angewandten Verfahren werden in Regen- und Schneewasser enthaltene, lösliche und unlösliche Aerosolteilchen durch Filterung und Verdampfung des Wassers voneinander getrennt. Aus diesem Konzentrat werden Scheiben hergestellt, deren Reflexionsverhalten den Streuanteil der Aerosolextinktion liefern. Zur Bestimmung des Absorptionsanteiles fügt man dem Konzentrat einen hohen Anteil an Kaliumbromid in pulverisierter Form hinzu und

mißt das Absorptionsvermögen dieser gemischten Scheibe. Für wasserlösliche Substanzen typischer kontinentaler Regenauswaschungen erhält VOLZ bei $3,8\text{ }\mu\text{m}$ einen Brechungsindex von $m = 1,40 - 0,005 \cdot i$, für wasserunlösliche Staubteilchen liegt der Realteil zwischen 1,25 und 1,35, der Imaginärteil zwischen 0,01 und 0,02. Nach VOLZ manifestiert sich in dieser Streuung die unterschiedliche kristalline Struktur der einzelnen Meßproben. Zu erwähnen ist, daß der Brechungsindex von reinem Wasser bei $3,8\text{ }\mu\text{m}$ $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33 - 0 \cdot i$ beträgt.

Die Berechnung von $\alpha(\lambda_T)$ (s. Gleichung (3.4)) erfolgte mit Hilfe eines Computerprogrammes unter Verwendung spezieller Rekursionsformeln von PLASS⁴⁹, das die Extinktionskoeffizienten kugelförmiger Teilchen mit einem bestimmten Brechungsindex exakt nach der Mie-Theorie liefert. Es wurden Aerosolteilchen mit Radien innerhalb des Radienintervalles zwischen $0,08\text{ }\mu\text{m}$ und $10\text{ }\mu\text{m}$ berücksichtigt. Für den Rayleigh-Streukoeffizienten wurden die Werte von PENNDORF²⁹ benutzt. In Abb. 7 ist das Ergebnis der Berechnung dargestellt, wobei die gesamte optische Dicke des Aerosols mit Gleichung (3.6) berechnet wurde. Die Absorptionsanteile der Gase sind diejenigen, die durch Anpassung an die Meßwerte gewonnen wurden (s. Tabelle II). Es zeigt sich, daß selbst mit einem Brechungsindex des reinen Wassers, $m = 1,33 - 0 \cdot i$, der nach VOLZ in jedem Fall unter demjenigen des atmosphärischen Aerosols liegt, keine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten in Maisach erhalten wird. Die berechneten Aerosol-Extinktionsanteile sind generell größer als die gemessenen, wobei die größte Abweichung bei sehr hohem Aerosolgehalt ($S = 3\text{ km}$) auftritt. Der ebenfalls relativ große Unterschied bei der Sichtweite $S = 50\text{ km}$ dürfte auf einen Fehler in der Sichtweitebestimmung zurückzuführen sein. Das Ergebnis der Berechnung von $\alpha(\lambda_T)$ lautet:

$$\alpha(\lambda_T)_{\text{berechnet}} = 0,136 \quad (m = 1,33 - 0 \cdot i).$$

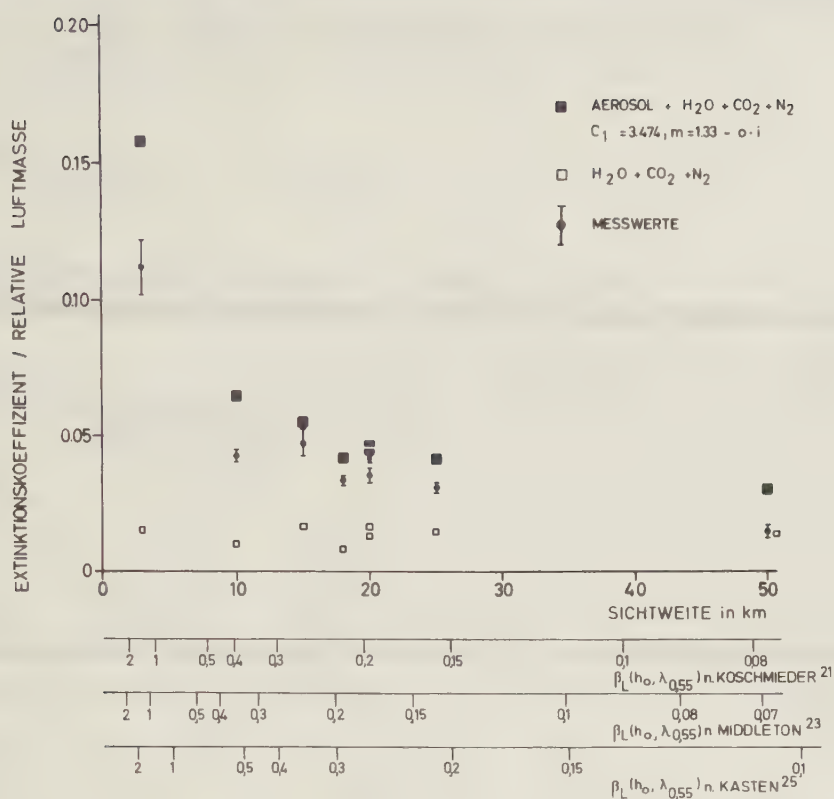


Abb.7 Vergleich gemessener und berechneter Extinktionsanteile des Aerosols; der berechnete Aerosolanteil ergibt sich aus der Differenz: ■ Aerosol + Gase - □ Gase, der gemessene Aerosolanteil aus der Differenz: ● Meßwerte - □ Gase (sonstige Bezeichnungen wie in Abb.6)

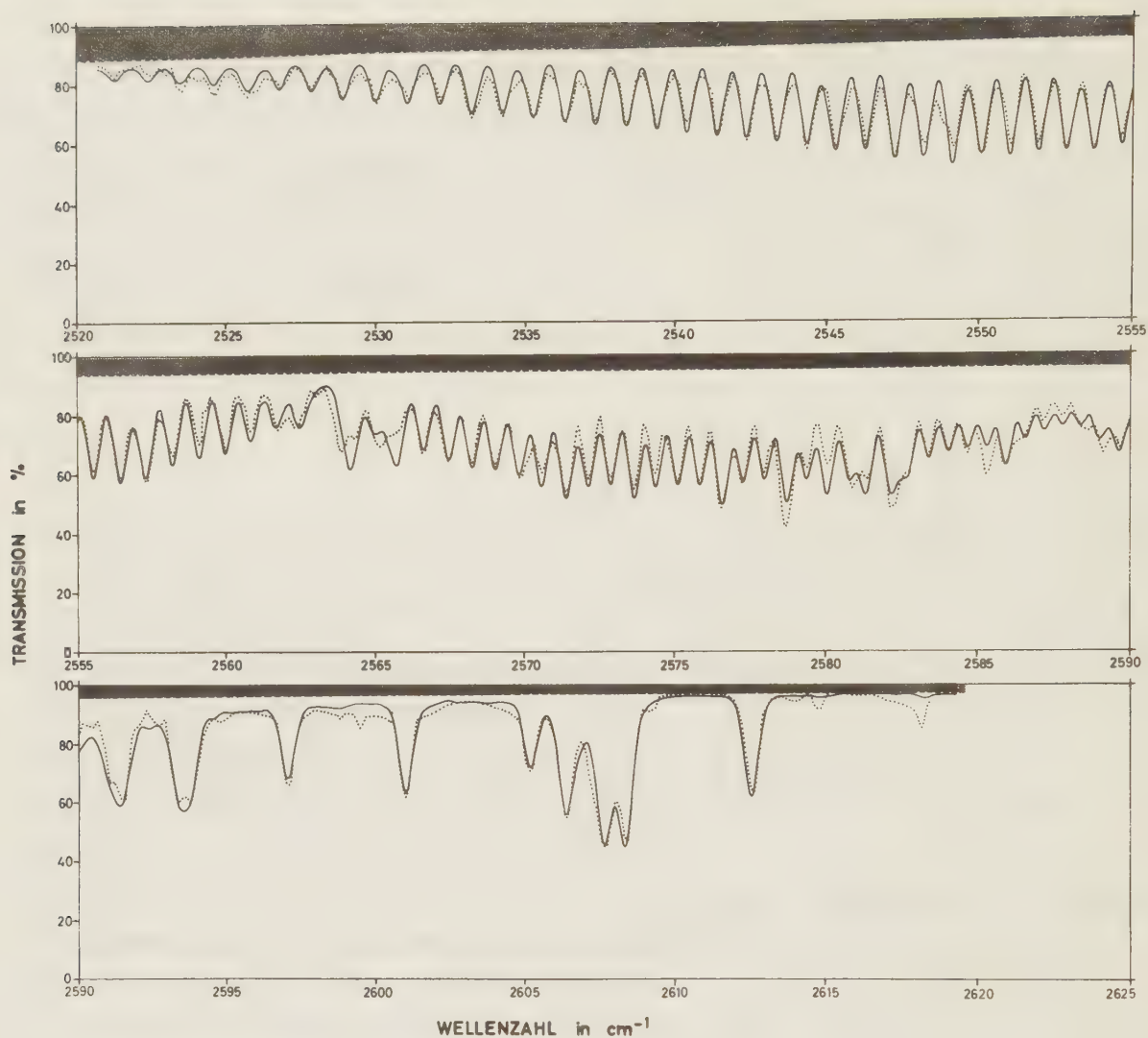


Abb. 8 Gemessenes und berechnetes Transmissionsspektrum für den 14.9.70; Gesamtwasserdampfgehalt der Atmosphäre: $2,04 \text{ g/cm}^2$, Sichtweite am Boden: 50 km. Die relative Luftmasse variiert zwischen 2,72 ($\nu = 2520 \text{ cm}^{-1}$) und 2,19 ($\nu = 2620 \text{ cm}^{-1}$). Das berechnete Spektrum wurde mit einer Gauß-Funktion (Halbwertsbreite $\Delta\nu = 0,45 \text{ cm}^{-1}$) degradiert.

———— berechnet mit einem Volumenmischungsverhältnis des N_2O von $0,30 \cdot 10^{-6}$ und des CH_4 von $1,75 \cdot 10^{-6}$

..... gemessen



Extinktionsanteil der Gase $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nach Tabelle II (Frequenzabhängigkeit des $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ - Anteils nach BURCH ^{6,15})

Demgegenüber liegt der aus der Anpassung an die Messungen gewonnene Wert $\alpha(\lambda_F)$ für das kleinste angenommene C ($C_1 = 3,474$) bei:

$$\alpha(\lambda_F)_{\text{angepaßt}} = 0,093 \pm 0,009.$$

5.5 Vergleich gemessener und berechneter Spektren

Linie für Linie - Berechnungen des Gesamtspektrums wurden infolge des hohen Rechenaufwandes nur für drei ausgewählte Meßtage, die sich in bezug auf Gesamtwasserdampf- und Aerosolgehalt der Atmosphäre stark unterscheiden, durchgeführt. Berechnete und gemessene Spektren sind in Abb.8 bis Abb.10 dargestellt. Die aus den Meßwerten gebildete spektrale Transmission beruht auf der Annahme, daß der spektrale Verlauf der extraterrestrischen Sonnenintensität nach Messungen von KONDRATYEV⁸ demjenigen eines Schwarzkörpers mit der Temperatur $T = 5530 \pm 90$ °K entspricht. Wie der dargestellte Vergleich zeigt, wird mit einem in der ganzen Atmosphäre konstanten Volumenmischungsverhältnis des N_2O von $0,30 \cdot 10^{-6}$ und des CH_4 von $1,75 \cdot 10^{-6}$ eine relativ gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Spektren erzielt. Dabei wurde der CH_4 - Gehalt der Atmosphäre von vornherein als konstant angesetzt und das Mischungsverhältnis des N_2O so lange variiert, bis eine optimale Übereinstimmung mit den Messungen erreicht wurde. Der Einfluß des Methans auf das gesamte Spektrum ist so gering, daß sich eventuelle Fehler des Methangehaltes auf den durch Anpassung gewonnenen N_2O - Gehalt nicht auswirken.

Die Vorstellungen bezüglich der Stärke der Kontinuum-Extinktion und deren Frequenzabhängigkeit werden durch die Messungen bestätigt. Demnach ist das Anwachsen der Kontinuum-Extinktion mit abnehmender Wellenzahl überwiegend auf den zunehmenden Einfluß der N_2 - Linienflügel der Bande mit dem Zentrum bei 2331 cm^{-1} zurückzuführen. Der Einfluß der CO_2 - Linienflügel nimmt in gleichem Sinne zu, erreicht aber prozentual nur einen Anteil von maximal 3% der N_2 - Linienflügel-Absorption (bezogen auf die relative Luftmasse eins bei $\nu = 2520 \text{ cm}^{-1}$). Die in den Abbildungen als

Untergrund angegebenen Kontinuum-Extinktionsanteile beziehen sich auf die Werte, die in Abschnitt 5.3 durch Separation und Anpassung an die bei $\nu_{\text{T}} = 2616,5 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Extinktionskoeffizienten gewonnen wurden. Die Frequenzabhängigkeit der Kontinuum-Extinktion ergibt sich dann allein aus dem bei BURCH ^{6,15} angegebenen spektralen Verlauf der N_2 - und CO_2 - Linienflügelabsorption.

Sehr deutlich kommt der nahezu gleich starke Einfluß der Aerosol-extinktion am 16.10.70 und am 6.10.70 (Sichtweite 18 km bzw 20 km) zum Ausdruck, während sich der unterschiedliche Wasserdampfgehalt im kontinuierlichen Teil des Spektrums als auch im direkten Linienspektrum über die HDO - Linien bemerkbar macht. Bei dem Vergleich für den 14.9.70 wurde der Extinktionsanteil des Aerosols nicht eingezeichnet, da er zu einer höheren Extinktion als wirklich gemessen führen würde. Die Verhältnisse an diesem Tag lassen vielmehr den Schluß zu, daß die Aerosolextinktion sehr viel kleiner gewesen sein muß und der gemessene Extinktionskoeffizient einer viel höheren Sichtweite als 50 km entspricht (s.a. Abb. 7).

Das berechnete Linienspektrum stimmt mit dem gemessenen im langwelligen P-Zweig der N_2O - Bande, der unterhalb von $\nu = 2563 \text{ cm}^{-1}$ liegt, im allgemeinen gut überein. Kleinere Abweichungen zeigen sich allerdings in den Ausläufern des P-Zweiges, wo das berechnete Spektrum meistens zwischen aufeinanderfolgenden Linien zu wenig Absorption liefert. Die Ursache dafür ist die Nichtberücksichtigung einiger Linien der N_2O - Isotope, was ebenfalls sehr deutlich im Laborspektrum zum Ausdruck kommt. Größere Unterschiede weisen die Spektralbereiche um 2565 cm^{-1} sowie zwischen 2575 cm^{-1} und 2585 cm^{-1} auf. Diese Abweichungen zwischen Messung und Berechnung sind bei niedrigem Wasserdampfgehalt der Atmosphäre (16.10.70) kaum noch vorhanden. Die Gründe für diese Diskrepanz können verschiedener Art sein. Einmal ist es möglich, daß die mit den Tabellen von SCHWENDEMANN und LAURIE ⁴² abgeleiteten relativen HDO - Linienintensitäten, die im Grunde nur für ein starres, asymmetrisches HDO - Molekül gelten, dem Verhalten des HDO - Moleküls in diesem Spektralbereich nicht gerecht werden und sich Einflüsse stärkerer Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen

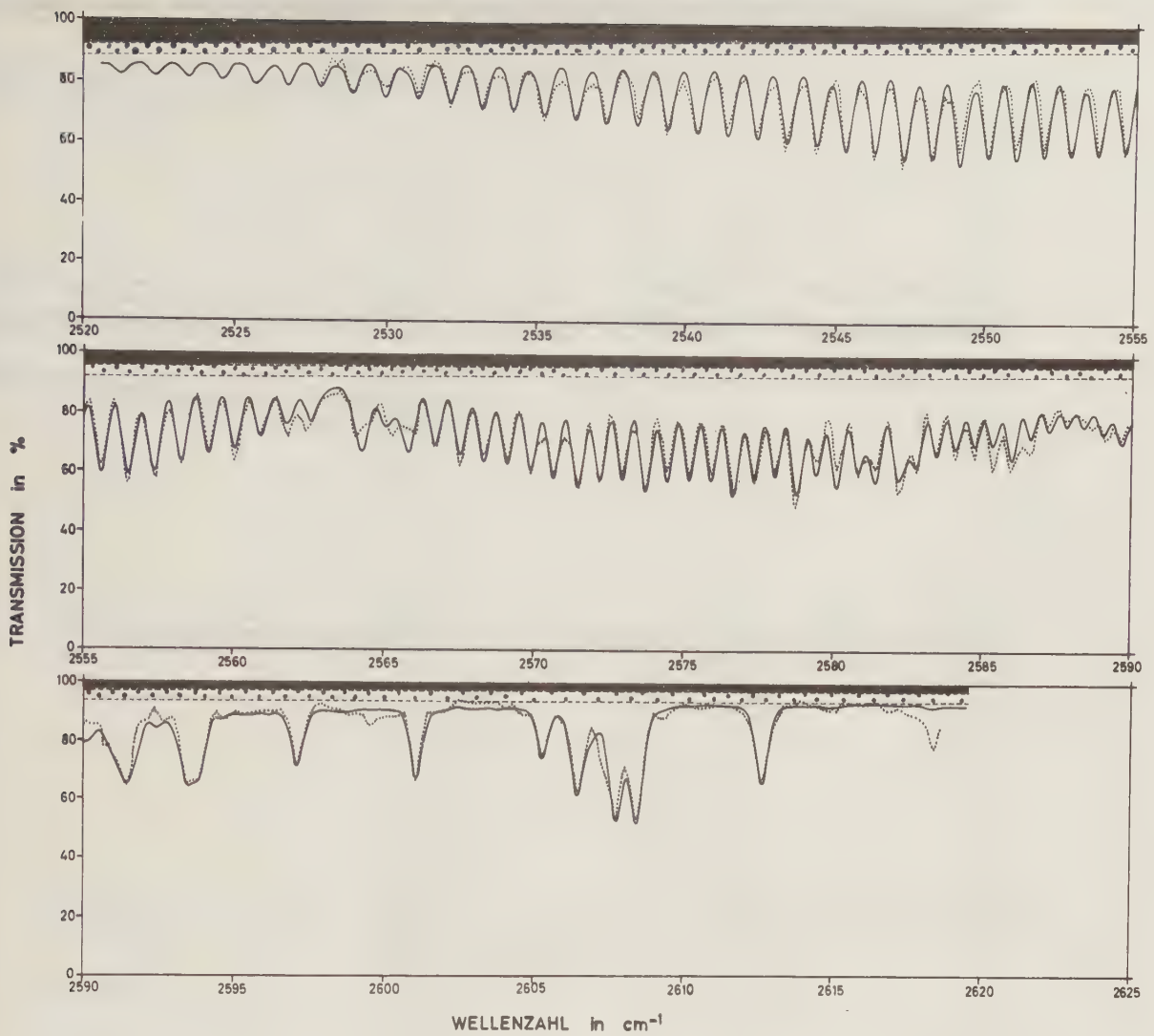


Abb.9

Gemessenes und berechnetes Transmissionsspektrum für den 6.10.70; Gesamtwasserdampfgehalt der Atmosphäre: $1,80 \text{ g/cm}^2$, Sichtweite am Boden: 20 km. Die relative Luftmasse variiert zwischen 1,95 ($\nu = 2520 \text{ cm}^{-1}$) und 1,71 ($\nu = 2620 \text{ cm}^{-1}$). Das berechnete Spektrum wurde mit einer Gauß-Funktion (Halbwertsbreite $\Delta\nu = 0,40 \text{ cm}^{-1}$) degradiert.

———— berechnet mit einem Volumenmischungsverhältnis des N_2O von $0,30 \cdot 10^{-6}$ und des CH_4 von $1,75 \cdot 10^{-6}$

..... gemessen



Extinktionsanteil der Gase $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nach Tabelle II (Frequenzabhängigkeit des $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ - Anteils nach BURCH^{6,15})



Extinktionsanteil des Aerosols nach Tabelle II

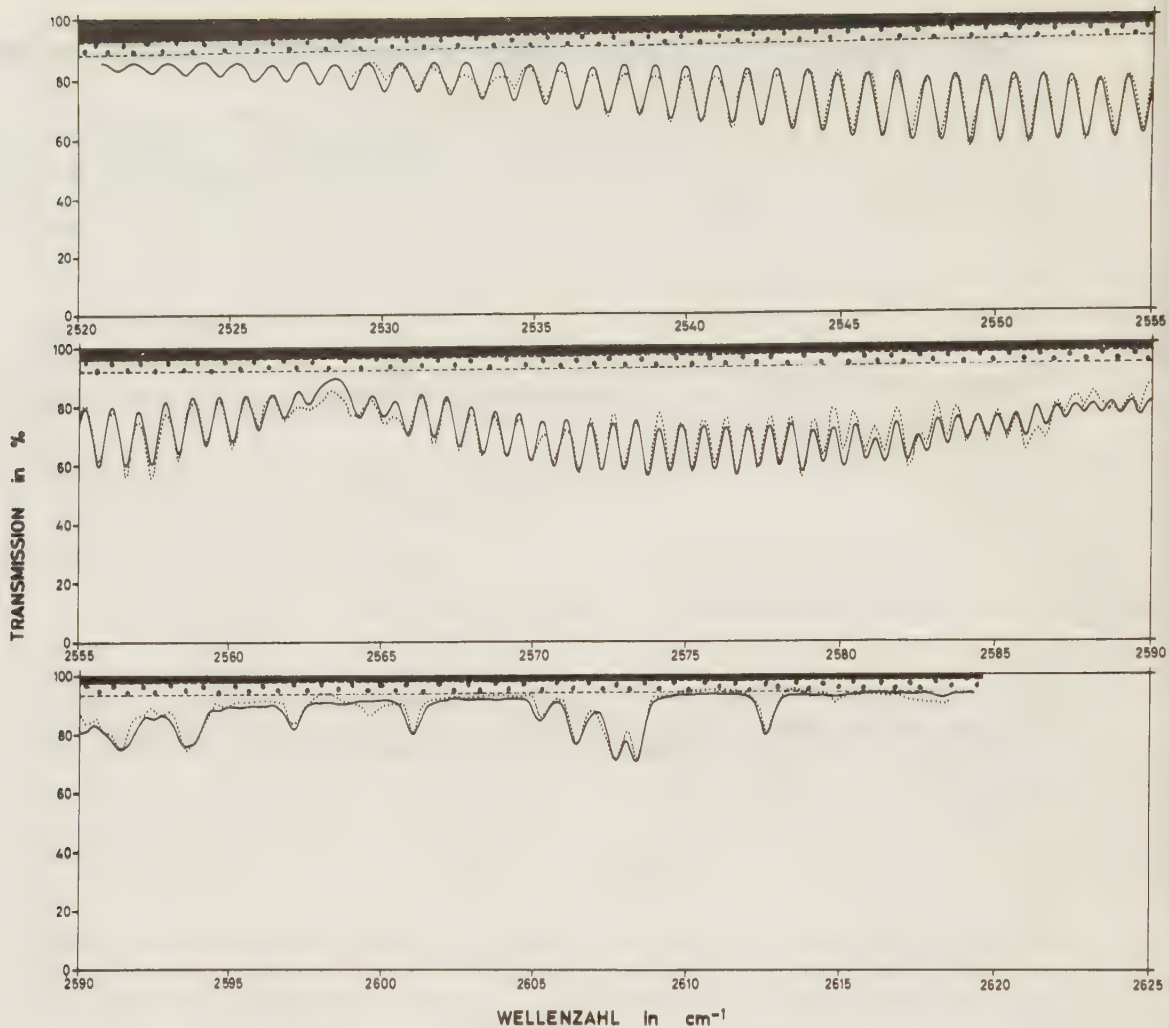


Abb.10 Gemessenes und berechnetes Transmissionsspektrum für den 16.10.70; Gesamtwasserdampfgehalt der Atmosphäre: $0,76 \text{ g/cm}^2$, Sichtweite am Boden: 18 km. Die relative Luftmasse variiert zwischen 2,04 ($\nu = 2520 \text{ cm}^{-1}$) und 1,92 ($\nu = 2620 \text{ cm}^{-1}$). Das berechnete Spektrum wurde mit einer Gauß-Funktion (Halbwertsbreite $\Delta\nu = 0,45 \text{ cm}^{-1}$) degradiert.

———— berechnet mit einem Volumenmischungsverhältnis des N_2O von $0,30 \cdot 10^{-6}$ und des CH_4 von $1,75 \cdot 10^{-6}$

..... gemessen



Extinktionsanteil der Gase $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nach Tabelle II (Frequenzabhängigkeit des $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ - Anteils nach BURCH^{6,15})



Extinktionsanteil des Aerosols nach Tabelle II

TABELLE III. Linienintensitäten des HDO zwischen 2520 cm^{-1} und 2625 cm^{-1} für $T = 293\text{ }^{\circ}\text{K}$, abgeleitet aus dem am 14.9. 70 in Maisach gemessenen Transmissionsspektrum der Atmosphäre

Linienfrequenz in cm^{-1}	Übergang	Linienintensität in cm g^{-1}
2622,94	6 ₁₆ -7 ₁₇	441
2622,02	6 ₀₆ -7 ₀₇	445
2612,56	6 ₂₅ -7 ₂₆	270
2608,43	6 ₃₄ -7 ₃₅	158
2608,31	7 ₁₇ -8 ₁₈	295
2607,70	7 ₀₇ -8 ₀₈	296
2607,65	6 ₄₃ -7 ₄₄	77
2607,47	6 ₄₂ -7 ₄₂	77
2606,85	6 ₅₁ -7 ₅₂	29
2606,85	6 ₅₂ -7 ₅₃	29
2606,73	6 ₆₀ -7 ₆₁	7,0
2606,73	6 ₆₁ -7 ₆₂	7,0
2606,36	6 ₁₅ -7 ₁₆	306
2605,19	6 ₃₃ -7 ₃₄	154
2601,00	6 ₂₄ -7 ₂₅	235
2597,05	7 ₂₆ -8 ₂₇	174
2593,78	8 ₁₈ -9 ₁₉	182
2593,38	8 ₀₈ -9 ₀₉	182
2591,51	7 ₁₆ -8 ₁₇	188
2591,06	7 ₃₅ -8 ₃₆	102
2589,76	7 ₄₄ -8 ₄₅	53
2589,64	7 ₅₃ -8 ₅₄	22
2589,64	7 ₅₂ -8 ₅₃	22
2589,17	7 ₄₃ -8 ₄₄	53
2588,66	7 ₆₂ -8 ₆₃	7,2
2588,66	7 ₆₁ -8 ₆₂	7,2
2587,64	7 ₇₁ -8 ₇₂	1,5
2587,64	7 ₇₀ -8 ₇₁	1,5
2585,96	7 ₃₄ -8 ₃₅	97
2582,38	7 ₂₅ -8 ₂₆	141
2581,18	8 ₂₇ -9 ₂₈	102
2580,02	9 ₁₉ -10 ₁₁₀	104
2578,79	9 ₀₉ -10 ₀₁₀	104
2576,63	8 ₁₇ -9 ₁₈	107
2573,70	8 ₃₆ -9 ₃₇	59
2571,60	8 ₄₅ -9 ₄₆	32
2571,50	8 ₅₄ -9 ₅₅	14
2571,50	8 ₅₃ -9 ₅₄	14
2571,45	8 ₆₃ -9 ₆₄	5,1
2571,45	8 ₆₂ -9 ₆₃	5,1
2570,50	8 ₄₄ -9 ₄₅	31
2565,66	9 ₂₈ -10 ₂₉	55
2565,40	8 ₃₅ -9 ₃₆	54
2564,33	8 ₂₆ -9 ₂₇	77
2564,22	10 ₁₁₀ -11 ₁₁₁	56
2564,02	10 ₀₁₀ -11 ₀₁₁	56
2562,47	9 ₁₈ -10 ₁₉	57
2556,75	9 ₃₇ -10 ₃₈	31
2553,30	9 ₄₆ -10 ₄₇	17
2550,80	9 ₄₅ -10 ₄₆	16
2549,61	10 ₂₉ -11 ₂₁₀	28
2549,06	11 ₀₁₁ -12 ₀₁₂	28
2549,06	11 ₁₁₁ -12 ₁₁₂	28
2548,15	10 ₁₉ -11 ₁₁₀	28
2547,29	9 ₂₇ -10 ₂₈	38
2544,91	9 ₃₆ -10 ₃₇	27
2534,90	11 ₂₁₀ -12 ₂₁₁	13
2533,30	11 ₁₁₀ -12 ₁₁₁	13
2530,70	10 ₂₈ -11 ₂₉	17

bemerkbar machen. Zum anderen ist die als einheitlich angenommene Halbwertsbreite $\alpha = 0,087 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ sicher von Linie zu Linie verschieden. Die relativ gute Übereinstimmung des berechneten HDO - Spektrums mit dem gemessenen zwischen 2590 cm^{-1} und 2620 cm^{-1} , wo Linien niedriger Rotationszustände liegen, ist andererseits wiederum ein Beweis für die Gültigkeit des starren Modells im Bereich sehr schwacher Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen. Die Anpassung der relativen HDO - Linienintensitäten wurde an das gemessene Spektrum des 14.9.70 im Spektralbereich zwischen 2605 cm^{-1} und 2610 cm^{-1} vorgenommen; das Ergebnis ist in Tabelle III zusammengefaßt. Bei der Anpassung wurde so vorgegangen, daß die bei jeder Linienintensität als Faktor auftretende, von der Temperatur abhängige "Zustandssumme", d.h. die Summe über alle gewichteten Boltzmann-Faktoren der Rotations-Schwingungs-Zustände, als in der gesamten Atmosphäre konstanter Anpassungsparameter angesehen wurde. Aus diesem Grunde haben die HDO - Linienintensitäten in Tabelle III nur approximativen Charakter, wie auch aus dem Vergleich des gemessenen und berechneten Gesamtspektrums hervorgeht. Zu erwähnen bleibt, daß gewisse Linien des Methans in den Messungen durchweg stärker erscheinen als bei den Berechnungen mit den Liniendaten von KYLE¹⁴ (z.B. Linien bei $\nu = 2614,81 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 2618,24 \text{ cm}^{-1}$).

Das aus dem spektralen Vergleich mit den Messungen abgeleitete N_2O - Mischungsverhältnis von $(0,30 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$ ist an allen drei Meßtagen dasselbe und liegt im Bereich der von anderen Autoren gemessenen Werte, die zwischen $0,12 \cdot 10^{-6}$ und $1,25 \cdot 10^{-6}$ schwanken. Ein Teil dieser Werte wurde durch Ausmessung infraroter N_2O - Banden des direkten Sonnenspektrums gewonnen, bei den restlichen Werten handelt es sich um infrarotspektroskopische, massenspektroskopische oder chemische Analysen von Bodenluftproben. In Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz wurden an einigen Tagen der Monate Mai bis Juli 1970 Bodenluftproben in der Umgebung der Meßstelle Maisach gesammelt und der N_2O - Gehalt gaschromatographisch nach der von BOCK und SCHÜTZ²⁰ beschriebenen Methode bestimmt.

Das N_2O - Mischungsverhältnis der Bodenluft ergab sich daraus zu:

<u>Datum</u>	<u>N_2O - Mischungsverhältnis</u>
27.5.70	$0,43 \cdot 10^{-6}$
5.6.70	$0,34 \cdot 10^{-6}$
7.7.70	$0,36 \cdot 10^{-6}$
8.7.70	$0,44 \cdot 10^{-6}$

mit einem Fehler von ca. $\pm 5\%$. Als Mittelwert resultiert daraus ein N_2O - Mischungsverhältnis von $0,40 \cdot 10^{-6}$. Im Vergleich zu dem spektroskopisch bestimmten Wert ist also das am Boden gemessene N_2O - Mischungsverhältnis durchweg größer, was auf eine Abnahme des Mischungsverhältnisses mit der Höhe schließen läßt. In situ-Messungen des N_2O - Gehaltes von GOLDMANN u.a.¹⁹, die mit einem ballongetragenen IR-Spektrometer im Höhenbereich zwischen 4,5 km und 13,5 km durchgeführt wurden, ergaben tatsächlich ein kleineres N_2O - Mischungsverhältnis gegenüber Messungen am Boden. Im Bereich unterhalb 4,5 km darf das N_2O - Mischungsverhältnis dagegen als konstant angesehen werden. Die Berechnung des Spektrums mit einem N_2O - Mischungsverhältnis von $0,40 \cdot 10^{-6}$ (Mittel der Bodenluftproben in Maisach) vom Boden bis zu einer Höhe von 4,5 km und dem von GOLDMANN gemessenen Wert von $0,14 \cdot 10^{-6}$ für den Höhenbereich darüber, liefert in Bereichen starker Bandenabsorption in den Linienzentren bis zu 3% weniger Absorption (Abb.11) als die Berechnung mit dem optimal angepaßten, in der ganzen Atmosphäre konstanten Wert $0,30 \cdot 10^{-6}$ ergibt. In Bereichen schwacher Bandenabsorption und zwischen aufeinanderfolgenden Linien sind die Abweichungen geringer (Abb.12). Ersetzt man das N_2O - Mischungsverhältnis oberhalb von 4,5 km durch den Wert $0,23 \cdot 10^{-6}$, so daß die gesamte N_2O - Masse in der Atmosphäre gleich derjenigen einer Atmosphäre mit einem konstanten N_2O - Mischungsverhältnis von $0,30 \cdot 10^{-6}$ entspricht (N_2O - Masse = $0,20 \text{ atm} \cdot \text{cm}_{\text{NTP}}$ am 14.9.70 in Maisach), erhält man sowohl in Bereichen starker als auch schwacher Absorption Abweichungen zwischen berechnetem und optimal angepaßtem Spektrum, die unterhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 1\%$ liegen (Abb.11 und Abb.12).

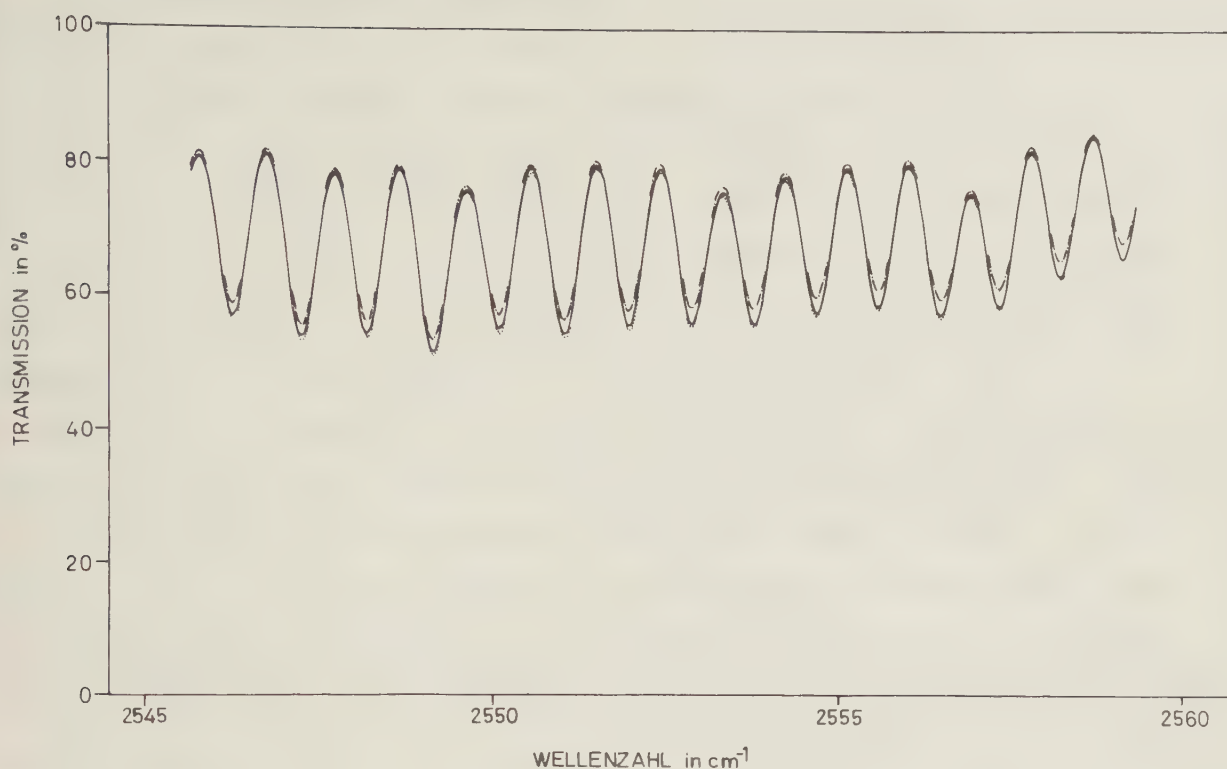


Abb.11 Vergleich des an die Messungen des 14.9.70 in Maisach optimal angepaßten Transmissionspektrums mit berechneten Spektren bei verschiedenen Vertikalverteilungen der Masse des Gases N_2O in einem Spektralbereich starker Bandenabsorption (das Linienspektrum der Gase HDO und CH_4 sowie das Kontinuum-Spektrum bleiben unverändert; die zur Berechnung verwendeten Daten sind dieselben wie bei dem in Abb.8 berechneten Spektrum)

———— optimal angepaßtes Spektrum
(Volumenmischungsverhältnis des N_2O
 $V = 0,30 \cdot 10^{-6}$, konstant in der ganzen
Atmosphäre)

..... berechnet mit:
 $V = 0,40 \cdot 10^{-6}$ für $h_0 < h < 4,5$ km und
 $V = 0,23 \cdot 10^{-6}$ für $4,5$ km $< h < \infty$
 h = Höhe in der Atmosphäre, h_0 = Höhe
des Meßortes

----- berechnet mit:
 $V = 0,40 \cdot 10^{-6}$ für $h_0 < h < 4,5$ km und
 $V = 0,14 \cdot 10^{-6}$ für $4,5$ km $< h < \infty$

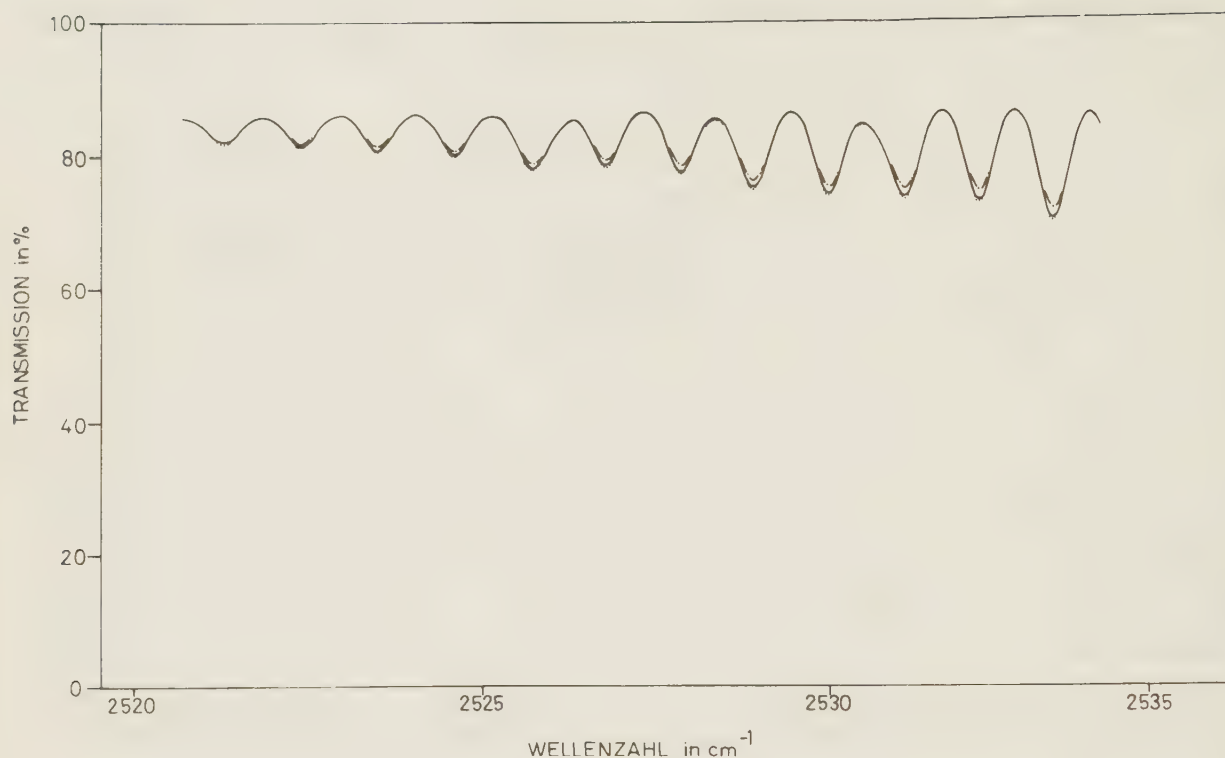


Abb.12 Vergleich des an die Messungen des 14.9.70 in Maisach optimal angepaßten Transmissionspektrums mit berechneten Spektren bei verschiedenen Vertikalverteilungen der Masse des Gases N_2O in einem Spektralbereich schwacher Bandenabsorption (das Linienspektrum der Gase HDO und CH_4 sowie das Kontinuum-Spektrum bleiben unverändert; die zur Berechnung verwendeten Daten sind dieselben wie bei dem in Abb.8 berechneten Spektrum)

———— optimal angepaßtes Spektrum
(Volumenmischungsverhältnis des N_2O
 $V = 0,30 \cdot 10^{-6}$, konstant in der ganzen
Atmosphäre)

..... berechnet mit:
 $V = 0,40 \cdot 10^{-6}$ für $h_0 < h < 4,5$ km und
 $V = 0,23 \cdot 10^{-6}$ für $4,5$ km $< h < \infty$
 h = Höhe in der Atmosphäre, h_0 = Höhe
des Meßortes

----- berechnet mit:
 $V = 0,40 \cdot 10^{-6}$ für $h_0 < h < 4,5$ km und
 $V = 0,14 \cdot 10^{-6}$ für $4,5$ km $< h < \infty$

Es ist außerordentlich schwierig, eine Aussage über die Güte der aus Labormessungen abgeleiteten N_2O - Linienparameter und die Grenzen ihrer Gültigkeit unter atmosphärischen Bedingungen zu machen. Dazu wäre eine von den Strahlungsmessungen unabhängige Bestimmung des höhenabhängigen N_2O - Gehaltes der Atmosphäre notwendig. Jedoch läßt sich der Einfluß fehlerhafter N_2O - Linienintensitäten auf die Genauigkeit des abgeleiteten, in der Atmosphäre konstanten N_2O - Mischungsverhältnisses abschätzen. Der Fehler der Linienintensitäten ist im wesentlichen durch die Ungenauigkeit gegeben, die bei der Messung der integralen Bandenintensität entsteht. Diese beträgt nach den Messungen von BURCH³⁴ $\pm 13,6\%$. Zu einem überwiegenden Teil ist dieser relativ große Fehler durch die dabei angewandte notwendige Extrapolation der gemessenen Wachstumskurve der integralen Bandenabsorption und deren Ungenauigkeit bei sehr kleinen Absorbermassen bedingt. Die Fehler der Linienintensitäten entsprechen denjenigen der integralen Bandenintensität und begrenzen die Genauigkeit des abgeleiteten N_2O - Mischungsverhältnisses auf $(0,30 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$.

Schluß

Mit dem durchgeführten Verfahren zur Separation von Extinktionsanteilen auf der Grundlage von Messungen der atmosphärischen Transmission ist es möglich, die Kontinuum-Extinktion im Spektralbereich bei $3,9 \mu m$ durch Beiträge des Wasserdampfes, Stickstoffs, Kohlendioxyds und Aerosols zu erklären. Es wurde gezeigt, daß sich der Absorptionsanteil des Wasserdampf-Kontinuums weiter aufspalten läßt in einen Anteil, der mit dem Wasserdampfpartialdruck wächst und einen Anteil, der mit dem Druck aller nichtabsorbierenden Fremdgase zunimmt.

Aus dem direkten Vergleich eines Teiles des gemessenen Spektrums mit Berechnungen unter Zuhilfenahme bekannter relativer Linienintensitäten des HDO wurden zum erstenmal näherungsweise absolute Linienintensitäten des HDO für den gesamten betrachteten Spektralbereich gewonnen. Eine optimale Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Gesamtspektrum ergibt sich, wenn ein in der ganzen Atmosphäre konstantes Mischungsverhältnis des N_2O von $0,30 \cdot 10^{-6}$ angenommen wird. Jedoch führt auch das Modell mit einem

höheren Mischungsverhältnis von $0,40 \cdot 10^{-6}$ bis zu einer Höhe von 4,5 km und einem Wert von $0,23 \cdot 10^{-6}$ darüber bei gleicher N_2O -Gesamtmasse nur zu Abweichungen, die innerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

Die vorliegende Arbeit wurde am Meteorologischen Institut der Universität München durchgeführt. Herrn Prof.Dr.H.-J. Bolle danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, ebenso Herrn Dipl.Met.R. Beck vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz für die Durchführung der gaschromatographischen Analysen der Bodenluftproben. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr.H. Ouenzel, der sein Rechenprogramm zur Bestimmung der Extinktionsquerschnitte nach der Mie-Theorie zur Verfügung stellte. Alle notwendigen Berechnungen wurden im Rechenzentrum des Max-Planck-Institutes für Plasmaphysik in Garching an der IBM 360/90 durchgeführt. Frau B. Pornitz-Rumpff führte die Programmierarbeiten mit großer Sorgfalt aus. Die Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. und die deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichten diese Arbeit durch Bereitstellung von finanziellen Mitteln.

ANHANG

Laborspektren der 3,9 μ m - Bande des N₂O

Zur Überprüfung bisher verwendeter Liniendaten des Distickstoffoxyds N₂O wurden Labormessungen der 3,9 μ m - Bande mit dem hochauflösenden Zweistrahl-Vakuum-Gitterspektrometer des Meteorologischen Institutes der Universität München durchgeführt. Als Absorptionszelle diente eine 1 m lange White-Zelle, in der mit Hilfe eines Spiegelsystems optische Weglängen bis zu 40 m eingestellt werden können. Einzelheiten über die Eigenschaften des Spektrometers und des Gaseinfüllsystems sind bei LEUPOLT¹³ beschrieben.

Es wurde zunächst die von BURCH³⁴ gemessene integrale Bandenintensität von $44 \pm 6 \text{ (atm-cm)}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)_{NTP} durch Messungen mit geringer spektraler Auflösung überprüft und innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung mit diesem Wert gefunden. Den Berechnungen der Linienintensitäten der 3,9 μ m - Bande liegen die von BURCH gemessene integrale Bandenintensität und die bereits in Abschnitt 4.2 erwähnten Annahmen über das Verhältnis der integralen Bandenintensität der $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ - Bande zu derjenigen der $2\nu_1$ - Bande zugrunde. Es wurde versucht, mit den so gewonnenen Linienintensitäten und neu berechneten Daten über die Linienhalbwertsbreiten von TEJWANI und VARANASI⁴⁰ hochaufgelöste Spektren der 3,9 μ m - Bande des N₂O zu interpretieren.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse beschränken sich infolge des hohen Rechenaufwandes auf die Interpretation von Messungen bei einer einzigen Temperatur und zwei verschiedenen Absorbermassen. Die Druckverbreiterung der N₂O - Linien bei Hinzugabe von reinem N₂ wurde bei einer Absorbermasse und vier verschiedenen Gesamtdrücken in drei Bereichen der Bande gemessen und mit Berechnungen verglichen. Für das selbstverbreiterte N₂O - Spektrum wird eine optimale Übereinstimmung mit den Messungen erzielt, wenn die von TEJWANI und VARANASI berechneten Halbwertsbreiten für selbstverbreiterte N₂O - Linien unabhängig von der Rotationsquantenzahl mit dem Faktor 0,9 versehen werden (Abb.13 und Abb.14). Die noch verbleibenden Abweichungen sind auf die Vernachlässigung schwacher

Isotopenlinien des N_2O und des Q-Zweiges der $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ - Bande bei $\nu = 2577 \text{ cm}^{-1}$ zurückzuführen. Es fehlen bis heute exakte Angaben über die molekularen Konstanten der N_2O - Isotope und deren Energieniveaus, so daß die Isotopenlinien bei den Berechnungen nicht berücksichtigt werden konnten. Ihr Einfluß auf die integrale Bandenintensität ist auf jeden Fall erheblich kleiner als derjenige der $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ - Bande, der bei $T = 273,2 \text{ }^\circ\text{K}$ 4,5% der Bandenintensität beträgt. Wenn dem N_2O reiner Stickstoff zur Linienverbreiterung hinzugefügt wird, ergibt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung (Abb.15), wobei die Berechnung mit den unveränderten, stickstoff-verbreiterten Halbwertsbreiten von TEJWANI und VARANASI erfolgte. Bei hohem N_2 - Gehalt fallen die schwachen Linien der N_2O - Isotope nicht mehr so stark ins Gewicht wie bei einem dem N_2O - Gehalt vergleichbaren N_2 - Gehalt (Abb.15b). Zur Berechnung des Spektrums stand das von BOLLE³¹ entwickelte Computerprogramm mit variabler Schrittweite (s.a. Abschnitt 4.3) zur Verfügung. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite ist die gleiche wie in Abschnitt 4.3.

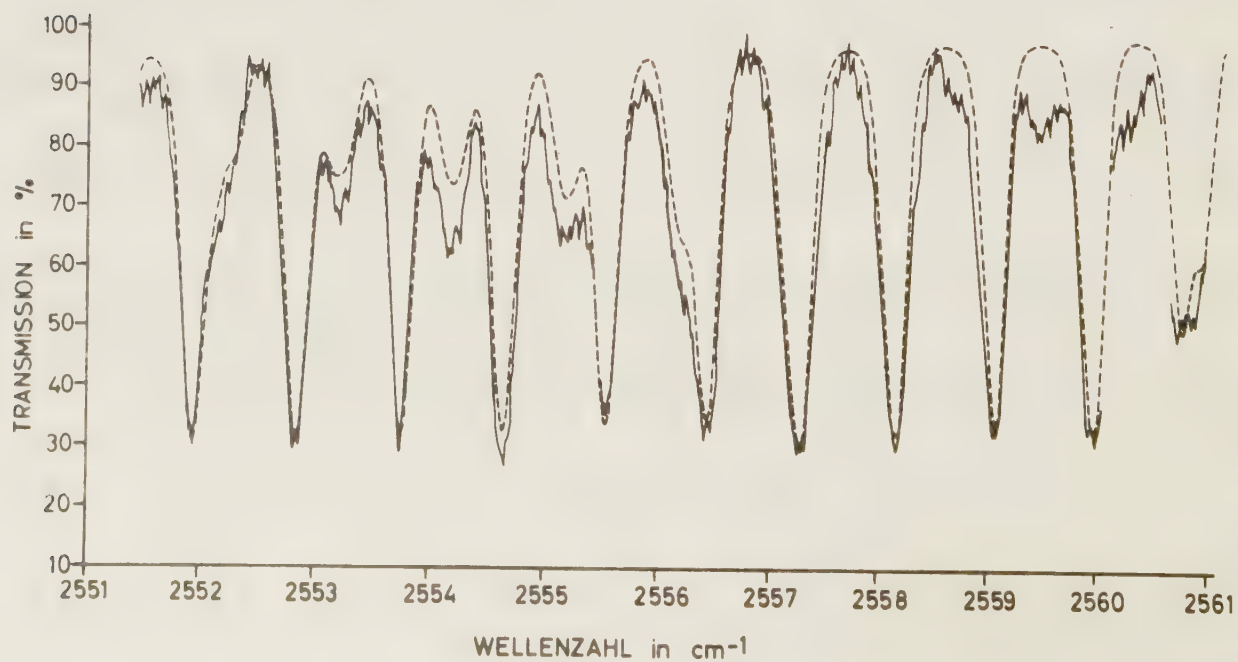
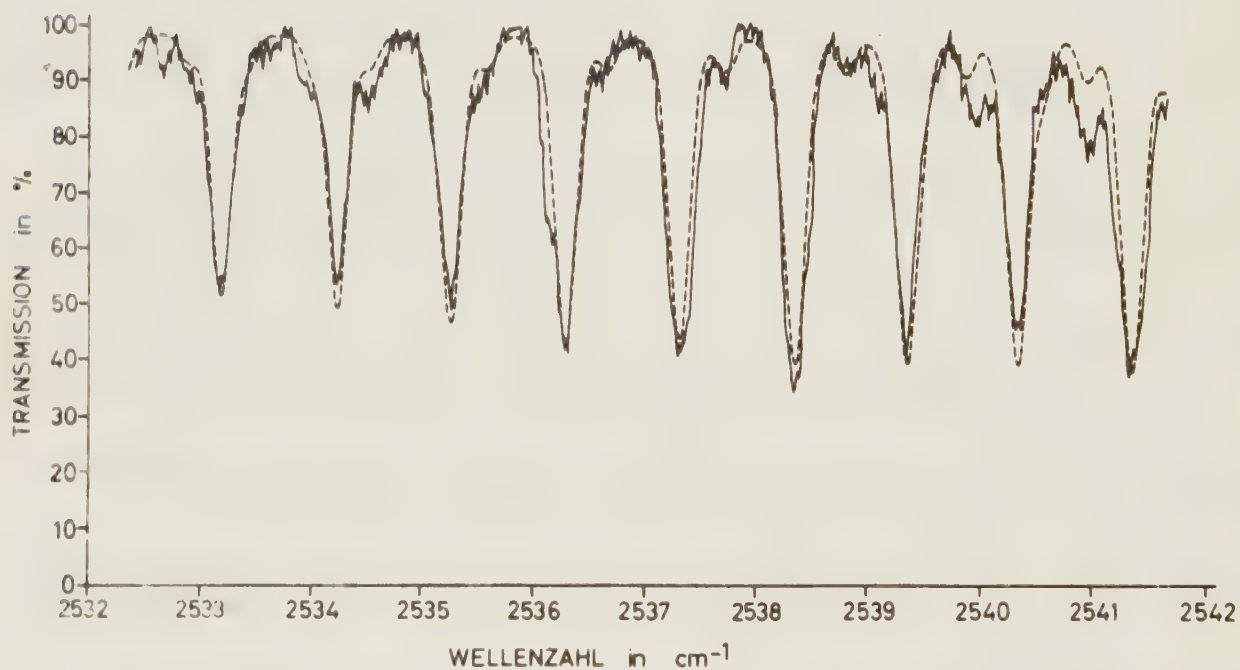
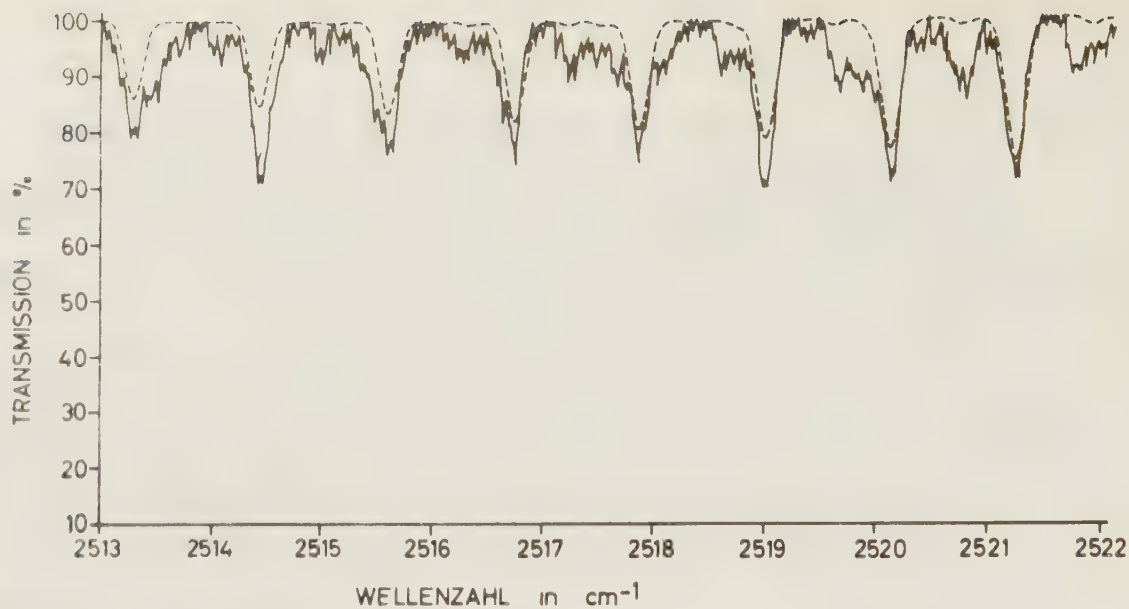
Genauere Analysen selbst- und fremdverbreiteter Linienhalbwertsbreiten des N_2O sind nur mit laserspektroskopischen Methoden, die mit extrem hoher Auflösung arbeiten, möglich. Erst durch Anwendung solcher Methoden wird mit Sicherheit zu entscheiden sein, wie gut die Theorie von Tsao, Anderson und Curnutte das Verhalten linearer Moleküle beschreibt und ob die festgestellten Abweichungen der selbstverbreiterten N_2O - Halbwertsbreiten von den berechneten vielleicht auf eine Unsicherheit des gemessenen Quadrupolmomentes von N_2O zurückzuführen ist, das eine wichtige Eingangsgröße der Berechnungen von TEJWANI und VARANASI darstellt.

Literatur :

- 1 SHAW J.H., R.M. CHAPMAN, J.N. HOWARD, and M.L. OXHOLM:
A grating map of the solar spectrum from 3,0 to 5,2 microns,
Astrophys.J.113,268 (1951)
- 2 MIGEOTTE M., L. NEVEN, and J. SWENSSON: The solar spectrum
from 2,8 to 23,7 microns: Part I. Photometric Atlas;
Part II. Measures and Identifications, Institut d'Astro-
physique de l'Université de Liège (1956)
- 3 HOUGHTON J.T., N.D.P. HUGHES, T.S. MOSS, and J.S. SEELEY:
An atlas of the infrared solar spectrum from 1 to 6,5 μ
observed from a high-altitude aircraft, Phil.Transactions
of the Roy.Soc. of London, Series A, 254, 47 (1961)
- 4 RANK D.H., A.F. SLOMBA, E.F. GARDNER and T.A. WIGGINS:
Abundance of N_2O in the atmosphere, J.Opt.Soc.Am. 52,
858 (1962)
- 5 BERTRAM F.W.: Die thermische Emission der Atmosphäre im
Spektralbereich zwischen 3,1 und 4,2 μ m, PAGEOPH, 68,
196 (1967)
- 6 BURCH D.E., D.A. GRYVNAK, R.P. PATTY and CH.E. BARTY:
Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O ,
IV. Shapes of collision-broadened CO_2 -lines, J.Opt.
Soc.Am. 59, 267 (1969)
- 7 BIGNELL K.J.: The water-vapor infra-red continuum, Quart.J.R.
Met.Soc. 96, 390 (1970)
- 8 KONDRATYEV K.Y., S.D. ANDREEV, I.Y. BADINOV, V.S. GRISHECHKIN,
and L.V. POPOVA: Atmospheric optics investigations on
Mt. Elbrus, Appl. Opt. 4, 1069 (1965)
- 9 BIGNELL K., F. SAIEDY and F.A. SHEPPARD: On the atmospheric
infrared continuum, J. Opt.Soc.Am. 53, 466 (1963)
- 10 VOLZ F.E.: Infrared refractive index of atmospheric aerosol
substances, App.Opt. 11,755 (1972)
- 11 CURTIS A.R.: Discussion of a statistical model for water-vapor
absorption by R.M. Goody, Quart. J.R.Met.Soc. 78, 638 (1952)
- 12 GODSON W.L.: The evaluation of infra-red radiative fluxes due
to atmospheric water vapour, Quart.J.R.Met.Soc. 79,367
(1953)
- 13 LEUPOLT A.: Aufbau und Erprobung eines Vakuum-Gitterspektro-
graphen zur Messung der Transmission atmosphärischer
Gase im infraroten Spektralbereich, Forschungsbericht
W 69-33, September (1969)
- 14 KYLE T.G.: Line parameters of the infrared methane bands, Res.
Report AFCRL-68-0521 (1968)
- 15 BURCH D.E., D. A. GRYVNAK, and J.D. PEMBROOK: Investigation
of the absorption of infrared radiation by atmospheric
gases, Res. Report AFCRL-70-0373, Juni (1970)
- 16 BURCH D.E.: Investigation of the absorption of infrared
radiation by atmospheric gases, Res.Report U-4784,
Philco-Ford Corp., (1970)

- 17 GOODY R.M.: Time variations in atmospheric N_2O in eastern Massachusetts, Planet.Space Sci. 17 1319 (1969)
- 18 SEELEY J.S. and J.T. HOUGHTON: Spectroscopic observations of the vertical distribution of some minor constituents of the atmosphere, Infrared Phys. 1, 116 (1961)
- 19 GOLDMANN A., D.G. MURCRAY, F.H. MURCRAY, W.J. WILLIAMS, T.G. KYLE and J.N. BROOKS: Abundance of N_2O in the atmosphere between 4,5 and 13,5 km, J.Opt.Soc.Am. 60, 1466 (1970)
- 20 BOCK R. und K. SCHÜTZ: Gas-chromatographische Bestimmung von Distickstoffoxyd-Spuren in Luft, Z.Anal.Chem. 237, 321 (1968)
- 21 KOSCHMIEDER H.: Theorie der horizontalen Sichtweite, Beitr. Phys. freien Atm. 12: 33-53, 171 (1924)
- 22 FOITZIK L.: Über die Lichtdurchlässigkeit der stark getrübbten Atmosphäre im sichtbaren Spektralbereich, Wiss.Abh. Reichsamt Wetterdienst 4, 5 (1938)
- 23 MIDDLETON W.E.K.: Vision through the atmosphere, University of Toronto Press (1958)
- 24 BLACKWELL H.R.: Contrast thresholds of the human eye, J.Opt. Soc.Am. 36, 624 (1946)
- 25 KASTEN F.: Der Einfluß der Aerosolgrößenverteilung und ihrer Änderung mit der relativen Feuchte auf die Sichtweite, Beitr.Phys.Atmos. 41, 33 (1958)
- 26 FRANKENBERGER E.: Beziehungen zwischen der Normsichtweite und der relativen Feuchte nach Messungen in Quickborn, Beitr. Phys.Atm. 37, 183 (1964)
- 27 JUNGE C.: Gesetzmäßigkeiten in der Größenverteilung atmosphärischer Aerosole über dem Kontinent, Ber.Dt.Wetterd., US-Zone Nr. 35, 261 (1952)
- 28 ELTERMANN L.: UV, visible and IR attenuation to 50 km, Res. Report AFCRL-68-0153 (1968)
- 29 PENNDORF R.: Tables of the refractive index for standard air and the Rayleigh-scattering coefficient for the spectral region between 0,2 and 20,0 μ and their application to atmospheric optics, J.Opt.Soc.Am. 47, 176 (1957)
- 30 CARLON H.R.: Infrared emission by fine water aerosols and fogs Appl. Opt. 9, 200 (1970)
- 31 BOLLE H.-J.: Infrarotspektroskopie als Hilfsmittel und Gegenstand planetarischer Forschung, Forschungsbericht W 67-17, Juli (1967)
- 32 YAMAMOTO G., M. TANALA, and T. AOKI: Estimation of rotational line width of the carbon dioxide bands, JORT 9, 371 (1969)
- 33 TSAO C.J. and CURNUTTE: Line widths of pressure broadened spectral lines, JOSRT 2, 41 (1962)

- 34 BURCH D.E., D. GRYVNAK, E.B.SINGLETON, W.L. FRANCE and D. WILLIAMS: Infrared absorption and transmission by carbon dioxide, water vapor and minor constituents, Res. Report AFCRL 62-698, Part C, 247 (1962)
- 35 GRAY YOUNG L.D.: Relative intensity calculations for nitrous oxide, JQSRT 12, 307 (1972)
- 36 TIDWELL E.D., E.K. PLYLER and W.S. BENEDICT: Vibration-rotation bands of N_2O , J.Opt.Soc.Am. 50, 1243 (1960)
- 37 GOODY R.M. and T.W. WORMELL: The quantitative determination of atmospheric gases by infra-red spectroscopic methods: I. Laboratory determination of the absorption of the 7,8 and 8,6 μm bands of nitrous oxide with dry air as a foreign gas, Proc.Roy.Soc. A 209, 178 (1951)
- 38 FRALEY P.E., W.W. BRIM and K.N. RAO: Vibration-rotation bands of $N_2^{14}O^{16}$ at 4,5 μm , J.Mol.Spectrosc.9, 487 (1962)
- 39 OPPENHEIM U.P. and A. GOLDMANN: Indirect method for measuring spectral linewidth, with application to N_2O , J.Opt.Soc. Am. 56, 675 (1966)
- 40 TEJWANI G.D.T. and P.VARANASI: Theoretical line widths in N_2O-N_2O and N_2O -air collisions, JQSRT 11, 1659 (1971)
- 41 BENEDICT W.S., N.GAILAR and E.K. PLYLER: Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor, J.Chem.Phys. 24, 1139 (1956)
- 42 SCHWENDEMAN R.H. and V.W. LAURIE: Tables of line strength for rotational transitions of asymmetric rotor molecules, Pergamon Press, London (1958)
- 43 PLANTA P.C. von: Experimental study of the slit function of an Ebert-spectrometer in the visible and near-infrared, J.Opt.Soc.Am. 47, 629 (1957)
- 44 ZUEV V.E.: Atmospheric transparency in the visible and the infrared, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 44 (1970)
- 45 QUENZEL, H.: Tagesgänge des atmosphärischen Gesamtwasserdampfgehaltes nach Messungen mit einem Interferenzfilter-Aktinographen, Beitr.Phys.Atm. 39, 145 (1966)
- 46 BURCH D.E., E.B. SINGLETON, and D. WILLIAMS: Absorption line broadening in the infrared, Appl.Opt. 1, 359 (1962)
- 47 GRASSL H.: Determination of aerosol size distribution from spectral attenuation measurements, Appl.Opt. 10, 2534 (1971)
- 48 FISCHER K.: Bestimmung der Absorption von sichtbarer Strahlung durch Aerosolpartikeln, Beitr.Phys.Atm. 43, 244 (1970)
- 49 PLASS G.N. and G.W. KATTAWAR: Electromagnetic scattering from absorbing spheres, Appl.Opt. 6, 1377 (1967)



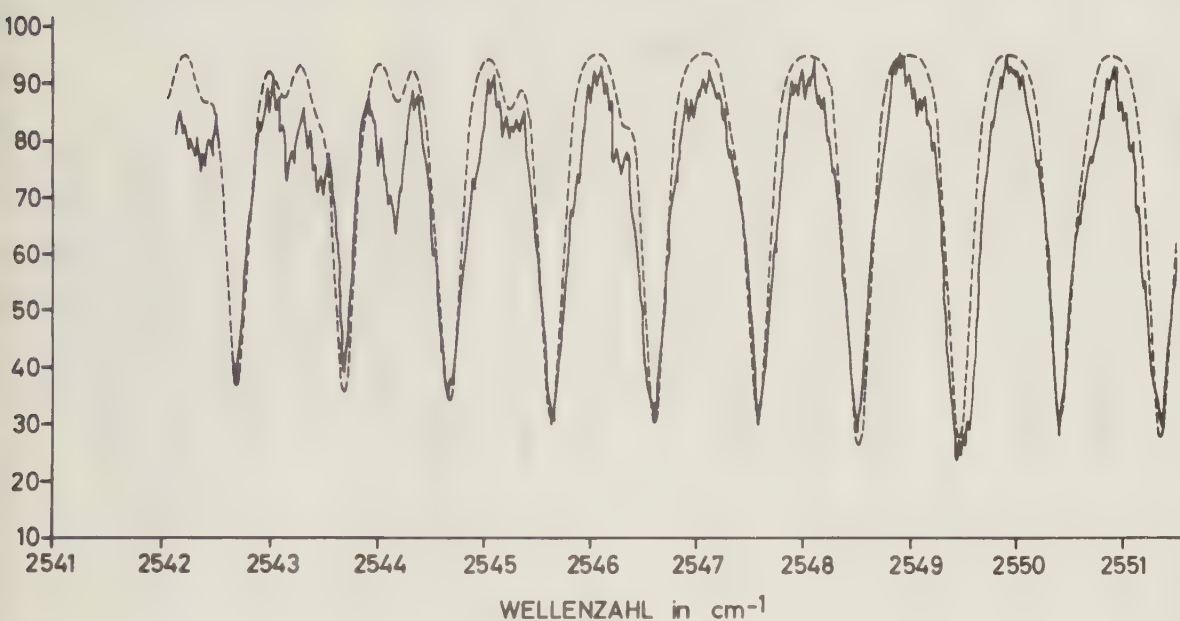
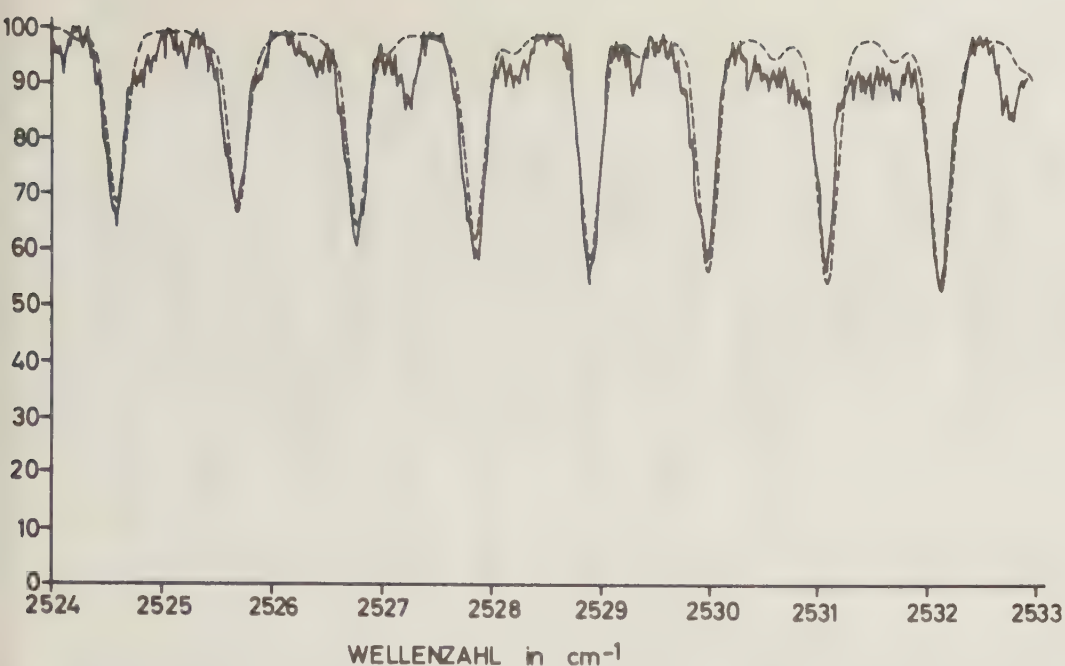


Abb.13 Gemessenes und berechnetes Spektrum der $3,9 \mu\text{m.}$ -Bande des N_2O im Bereich zwischen 2513 cm^{-1} und 2561 cm^{-1} (P-Zweig). Experimentelle Daten:

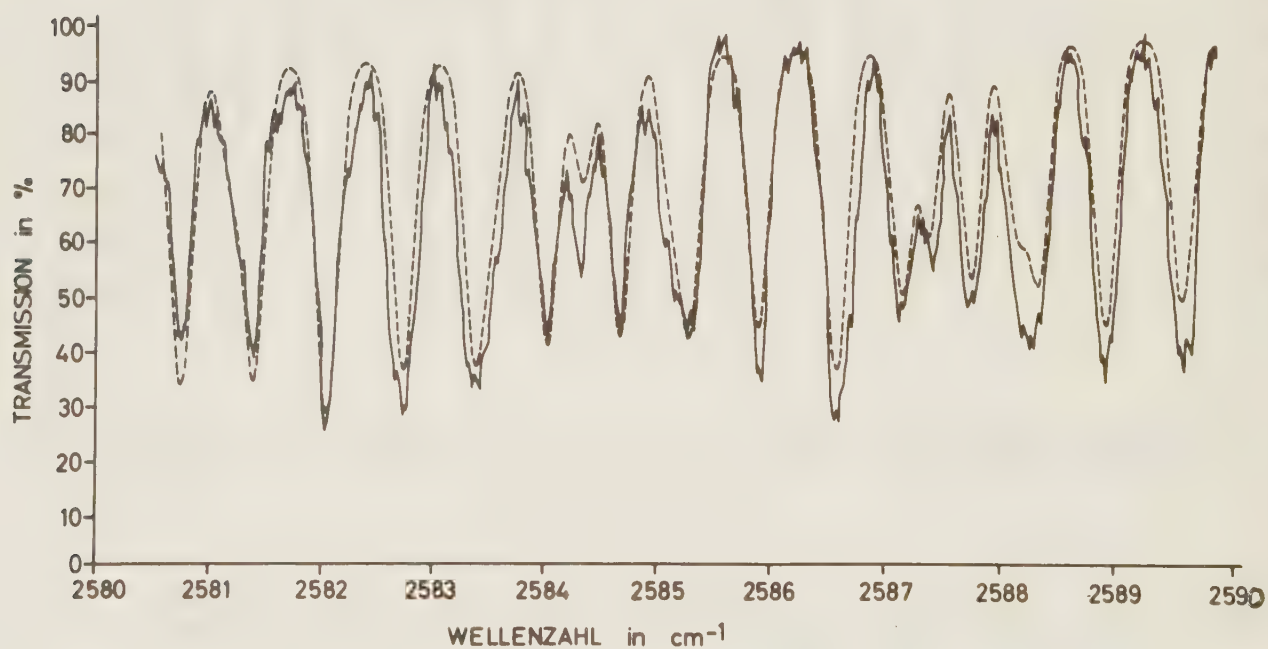
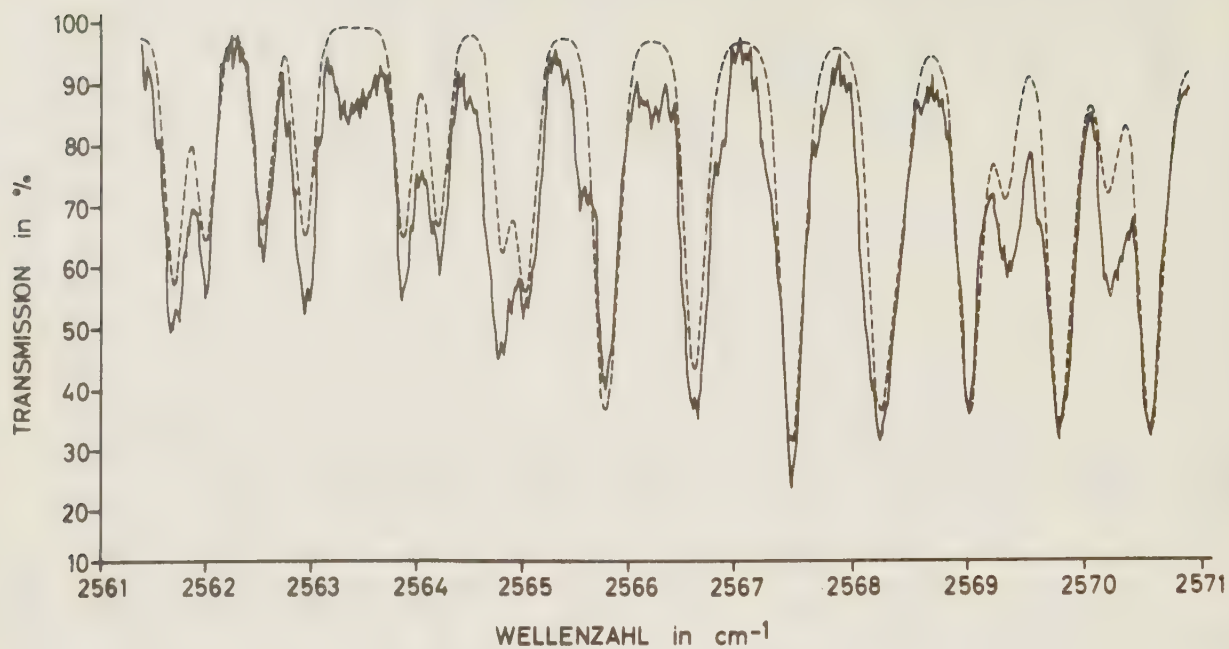
N_2O - Gehalt: 14,66 (atm-cm)_{NTP}

Temperatur: 294 °K

N_2O - Druck: 10 Torr

Opt. Weg: 12 m

Das berechnete Spektrum (-----) wurde mit einer Gauß-Funktion (Halbwertsbreite $\Delta\nu = 0,18 \text{ cm}^{-1}$) degradiert. Die von TEJWANI und VARANASI⁴⁰ berechneten Halbwertsbreiten für selbstverbreiterte N_2O -Linien wurden mit dem Faktor 0,9 multipliziert.



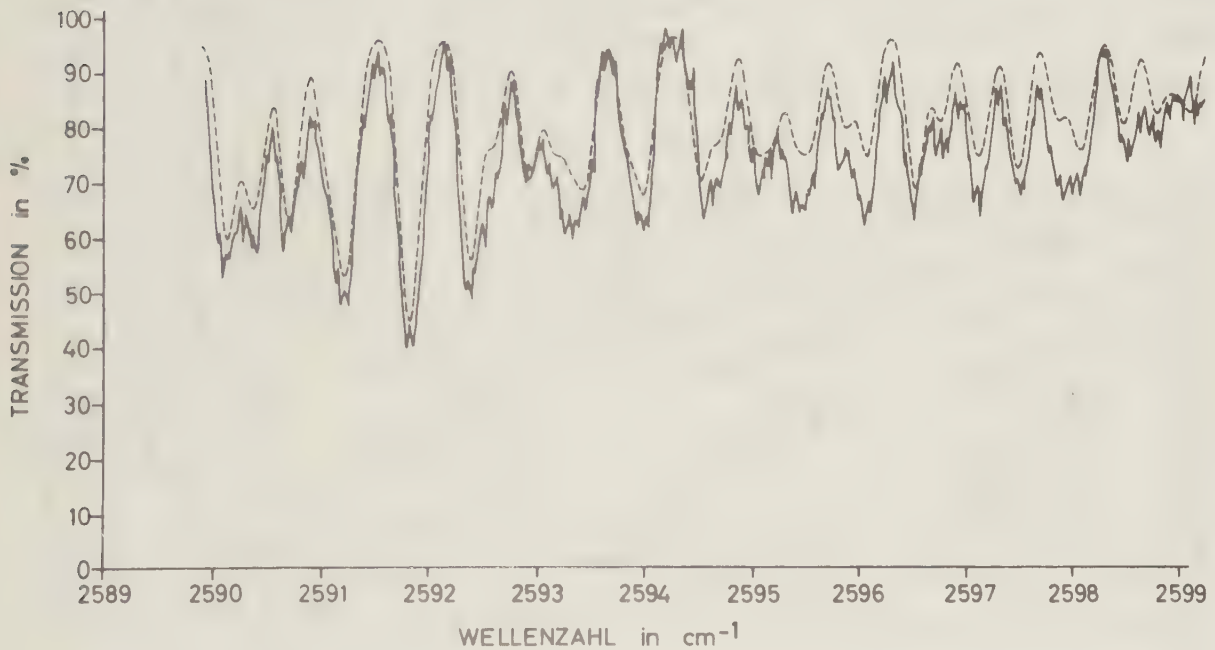
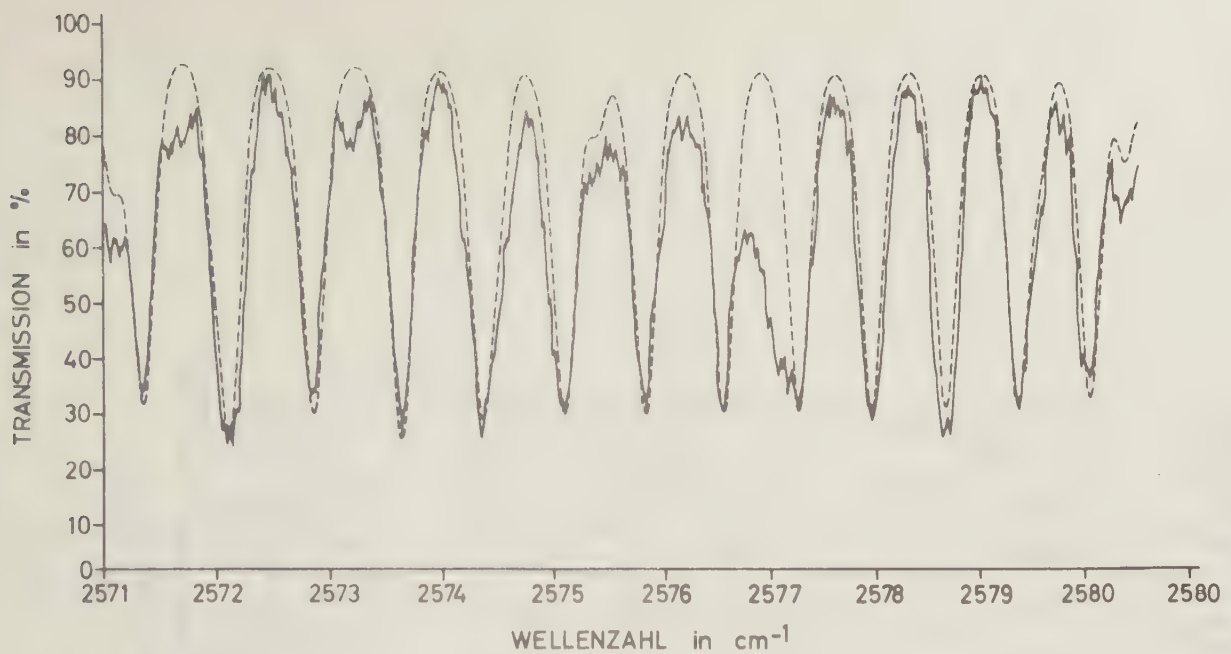
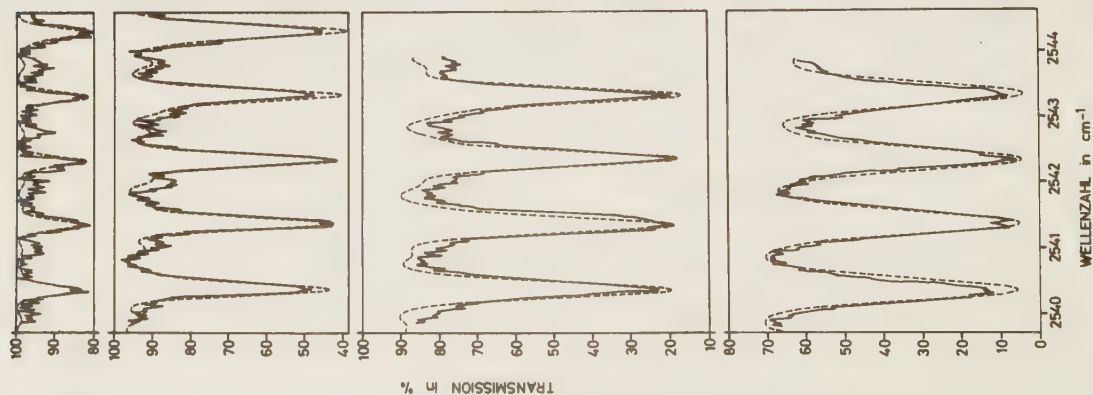


Abb.14

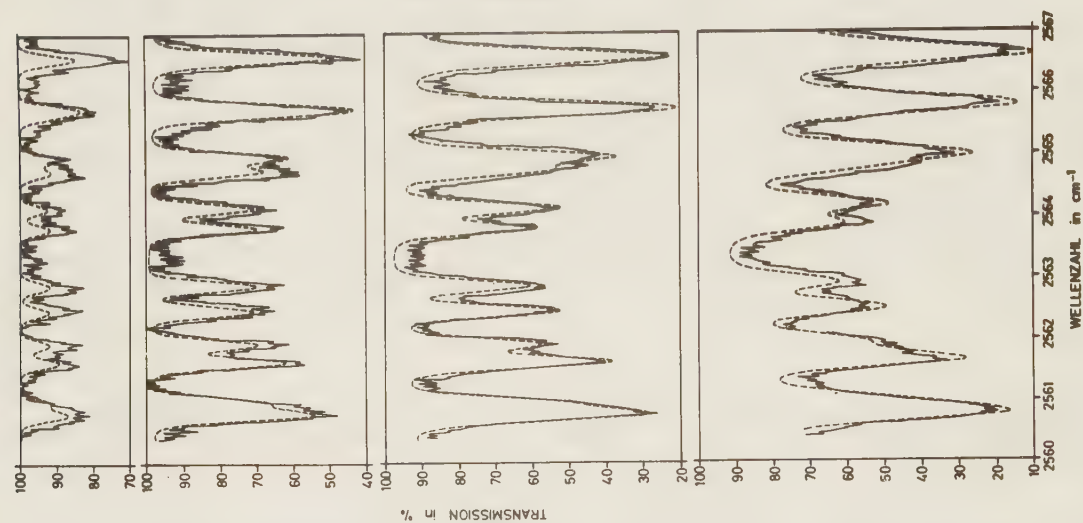
Gemessenes und berechnetes Spektrum der $3,9 \mu\text{m}$ -
Bande des N_2O im Bereich zwischen 2561 cm^{-1} und
 2599 cm^{-1} (R-Zweig). Experimentelle Daten:

N_2O - Gehalt:	14,66	(atm-cm) _{NTP}
Temperatur:	294	$^{\circ}\text{K}$
N_2O - Druck:	10	Torr
Opt. Weg:	12	m

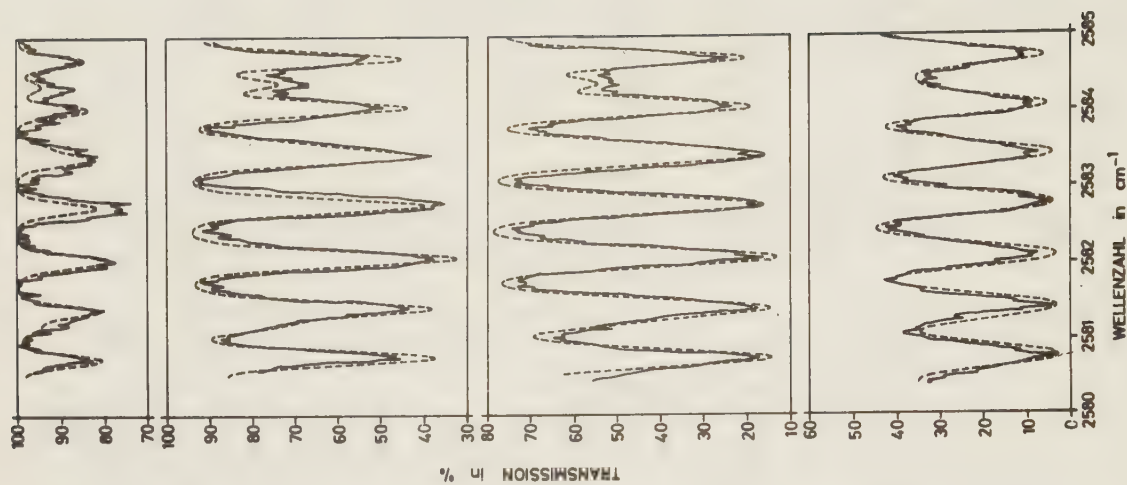
Das berechnete Spektrum (-----) wurde mit einer Gauß-Funktion (Halbwertsbreite $\Delta\nu = 0,18 \text{ cm}^{-1}$) degradiert. Die von TEJWANI und VARANASI⁴⁰ berechneten Halbwertsbreiten für selbstverbreiterte N_2O -Linien wurden mit dem Faktor 0,9 multipliziert.



a)



b)



c)

Gemessenes und berechnetes Spektrum in Gebieten starker und schwacher Absorption der 3,9 μ m - Bande des N₂O unter verschiedenen starker Hinzugabe von N₂. Das berechnete Spektrum (----) wurde mit einer Gauß-Funktion (Halbwertsbreite $\Delta\nu = 0,18 \text{ cm}^{-1}$) degradiert. Die selbstverbreiterten Linienhalbwidthsreiten von TEJWANI und VARANASI⁴⁰ wurden mit dem Faktor 0,9 multipliziert, die N₂ - verbreiterten Halbwidthsreiten bleiben unverändert.
Experimentelle Daten:

N₂O - Gehalt: 2,93 (atm-cm) _{NTP}
Temperatur: 294 °K
N₂O - Druck: 2 Torr
opt. Weg: 12 m

a) Gesamtdruck in der Darstellung von oben nach unten:

2 Torr
48 "
200 "
713 "

b) Gesamtdruck:

2 Torr
48 "
203 "
712 "

c) Gesamtdruck:

2 Torr
50 "
200 "
713 "

Lebenslauf

Am 21. November 1940 wurde ich, Peter Wendling, als erster Sohn von drei Kindern des Kaufmanns Karl Wendling und seiner Ehefrau Franziska geb. Harnisch in Kehl/Rhein geboren. Von 1946 bis 1949 besuchte ich die Volksschule in Hardt Krs. Rottweil und nach der Übersiedelung nach Offenburg bis 1950 die dortige Volksschule. Danach wechselte ich in das Schiller-Gymnasium in Offenburg über, wo ich im Jahre 1959 die Reifeprüfung ablegte. Noch imselben Jahr begann ich mit dem Studium der Physik, Mathematik und Geologie an der Universität Freiburg, das ich im Jahre 1967 mit der Diplomprüfung in Physik abschließen konnte. Seit Oktober 1967 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Meteorologischen Institut der Universität München tätig.

